

Evaluación de mezclas proyectadas: comportamiento y durabilidad

Tesis doctoral realizada por:

Carlos Herrera Mesén

dirigida por:

Sergio H. Pialarissi Cavalaro

Antonio Aguado de Cea

Barcelona, Diciembre 2017

Universitat Politècnica de Catalunya
Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental

TESIS DOCTORAL

Acta de calificación de tesis doctoral

Curso académico: 2017 - 2018

Nombre y apellidos CARLOS HERRERA MESÉN

Programa de doctorado INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN

Unidad estructural responsable del programa DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

Resolución del Tribunal

Reunido el Tribunal designado a tal efecto, el doctorando / la doctoranda expone el tema de su tesis doctoral titulada
“EVALUACIÓN DE MEZCLAS PROYECTADAS: COMPORTAMIENTO Y DURABILIDAD”

Acabada la lectura y después de dar respuesta a las cuestiones formuladas por los miembros titulares del tribunal, éste otorga la calificación:

NO APTO APROBADO NOTABLE SOBRESALIENTE

(Nombre, apellidos y firma)		(Nombre, apellidos y firma)	
Presidente/a		Secretario/a	
(Nombre, apellidos y firma)	(Nombre, apellidos y firma)	(Nombre, apellidos y firma)	(Nombre, apellidos y firma)
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ de _____ de _____.

El resultado del escrutinio de los votos emitidos por los miembros titulares del tribunal, efectuado por la Escuela de Doctorado, a instancia de la Comisión de Doctorado de la UPC, otorga la MENCIÓN CUM LAUDE:

SÍ NO

(Nombre, apellidos y firma)	(Nombre, apellidos y firma)
Presidente de la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado	Secretario de la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado

Barcelona a _____ de _____ de _____.

“Es la emoción del aprendizaje la que separa a la juventud de la vejez. Mientras usted está aprendiendo, no tiene edad”. Rosalyn S. Yalow (1921-2011). Médica estadounidense, premio nobel en medicina en 1977.

A mis padres...José y Lucia

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mis tutores, Antonio Aguado y Sergio Pialarissi, por su dedicación y paciencia durante estos cuatro años. A Antonio le agradezco esa calidad humana que tuvo conmigo, tanto para instruirme como para darme apoyo durante los periodos complicados. A Sergio, sobran las palabras de agradecimiento, me animó, guió y educó en el ámbito de la investigación. En ambos tengo dos excelentes figuras de referencia de lo que quiero llegar a hacer en el ámbito académico.

Quiero agradecer también a los técnicos del laboratorio, Robert y Jordi Cabrerizzo por ayudarme en la descomunal faena que fue ejecutar mis campañas experimentales. Les agradezco que hiciesen suya la campaña y le pusieran el mismo amor que yo le ponía.

Estos cuatro años compartí el ambiente de trabajo con grandes personas. En el día a día siempre esperaba la hora de la comida para verlos. La experiencia hubiera sido muy distinta sin ese ambiente, que me ha dejado momentos inolvidables. Por ello les agradezco a todos, a Tai, Edu, Mylene, Janill, Andressa, Razmik, Sandra, Celia, Liao, Anna, Diego, Francesco y Amir. Un especial agradecimiento a Renan por tolerarme durante estos años de compañero de despacho y agradezco toda la ayuda que me dio durante esta tesis.

El desarrollo de esta tesis doctoral no habría sido posible sin el apoyo económico del CONICIT por medio de la beca FI-108B-14 de “Incentivos para la ciencia y tecnología”.

Por último, quiero agradecer a Tina por ser ese apoyo que siempre estuvo ahí para mí. Siempre con palabras de apoyo y positivismo lograste encauzar mi frustración y negatividad a un mejor sitio. Agradezco a mis padres por haberse sacrificado por mí, y a pesar que no querían tenerme lejos, siempre me motivaron a luchar por mis sueños. A mi tía Patricia por como siempre dice ella “facilitarme” las condiciones para llegar a esta meta. A mi hermano y a Patri por estar ahí siempre y regalarme la alegría de Dani.

A la meva família catalana, los Fernández Rubio i afegits (Jordi, Meche, Paco, Julia, Cristi, Celest, Cati, Antonio, les iaies, Marta, Ricard i Marc). Els agradeixo tot ho que van fer per mi durant aquet temp i adoptarme com un mes de la família.

Resumen

Las proyecciones de materiales cementicios son ampliamente utilizadas en la industria de la construcción, desde edificación hasta obra civil. El proceso constructivo consiste en proyectar una mezcla de hormigón que se consolide una vez alcanzado el sustrato. La mezcla debe tener una consistencia y tiempo de fraguado óptimos para ser capaz de formar capas con espesores adecuados. Para reducir el tiempo de fraguado e incrementar las prestaciones a edades tempranas, los acelerantes son comúnmente empleados en el hormigón proyectado. Estos aditivos alteran la hidratación del cemento, afectando las propiedades mecánicas a corto o largo plazo.

A pesar de los recientes avances en el campo de los materiales proyectados, muchos temas aún requieren más estudios. Por ejemplo, las propiedades del material proyectado dependen de la compatibilidad cemento-acelerante. Las investigaciones y el desarrollo industrial han enfocado su esfuerzo en el mejoramiento de los acelerantes, poniendo poca atención a la mejora de los cementos. Además, pocos estudios se han encontrado acerca de la durabilidad de materiales cementicios proyectados con acelerantes. Una de las áreas a enfocar la atención es el ataque sulfático externo (ASE). El uso de cementos sulforresistentes pueden no ser suficientes para garantizar la durabilidad, debido a la particular microestructura de las matrices proyectadas y al contenido adicional de aluminio de los acelerantes.

Este estudio extiende el conocimiento en este campo a través de los siguientes objetivos: evaluar la compatibilidad cemento-acelerante considerando la inclusión de yeso adicional y evaluar la durabilidad de las mezclas expuestas al ASE. La primera parte de esta investigación se enfoca desde puntos de vista químicos y mecánicos en el estudio de la compatibilidad entre cementos típicos y acelerantes aplicados en mezclas proyectadas. La campaña experimental realizada muestra la importancia del contenido de sulfatos en la evolución positiva de las propiedades mecánicas.

Continuando en esta línea, la segunda parte de esta investigación se enfoca en la influencia del contenido de yeso en la hidratación y en el desarrollo de propiedades mecánicas de mezclas proyectadas. Los resultados confirman que una óptima adición de yeso al cemento provee una barata y válida fuente de sulfato adicional para obtener una mejor compatibilidad con los acelerantes. Esto provee un criterio útil para el diseño de cementos y matrices específicas para materiales proyectados.

La tercera parte de la investigación se dirige al estudio de la vulnerabilidad de mezclas proyectadas cuando están expuestas a un ASE. La campaña experimental realizada evalúa como el tipo de cemento, la composición química de los acelerantes y la edad de inicio de exposición influencia el comportamiento de mezclas proyectadas sometidas a un ASE. Basándose en los resultados obtenidos, la durabilidad de las

estructuras puede ser mejorada mediante la selección de acelerantes con ratios aluminato-sulfato más pequeños, preferiblemente aquellos que son libres de álcalis.

La cuarta línea de investigación evalúa el comportamiento de mezclas proyectadas con yeso adicional frente a un ASE. Además, el potencial contaminante de las mezclas proyectadas se evaluó en diferentes mezclas a través de ensayos de lixiviación. La campaña experimental realizada revela que la inclusión de yeso en las mezclas mejora la durabilidad del material mediante la reducción de una potencial formación de fases secundarias en el ASE. Además, se identifica que el yeso adicional no tiene efectos negativos en la lixiviación de elementos.

Abstract

Sprayed cementitious materials are widely used in the construction industry, from buildings to infrastructure. The process of construction consists of spraying a concrete mix that consolidates once it reaches the substrate. The sprayed mix must have an adequate consistency and setting time to enable the build-up of layers with proper thicknesses. To reduce the setting times and increase the early strength of the matrix, accelerators are commonly employed. These chemicals alter cement hydration, affecting the mechanical properties at short and long term.

Despite the recent advances on the field of sprayed cementitious materials, several topics still require further studies. For instance, the properties of the sprayed material depends on the cement-accelerator compatibility. Research and industrial development have focused on the improvement of accelerators, paying little attention to the improvement of cements. Moreover, few studies are found in the literature about the durability of sprayed cementitious materials with accelerator. One of the areas of concern is the external sulfate attack (ESA). The use of sulfate resistant cements might not be enough to guarantee the durability given the particular microstructure of the sprayed cementitious material and the additional content of aluminum provided by accelerators.

This study extends the knowledge in this field through the following objectives: evaluate the compatibility cement-accelerator considering the inclusion of addition gypsum and evaluate the durability of sprayed mixes exposed to ESA. The first part of the research focuses on the study of the compatibility between typical cements and accelerators applied in sprayed mixes from chemical and mechanical standpoints. The experimental campaign performed highlights the importance of a proper sulfate content in the positive evolution of the mechanical properties.

Continuing in this line, the second part of the research focuses on the influence of the gypsum content in the hydration and in the development of mechanical properties of sprayed mixtures. Results confirm that a proper addition of gypsum to the cement provides a valid and cheap extra source of sulfates for an optimum compatibility with the accelerators. Useful criteria are proposed for the design of cements and matrices specific for spraying.

The third part of the research addresses the vulnerability of sprayed mixes when exposed to an ESA. The experimental campaign performed evaluates how the cement type, the chemical composition of accelerators and the age of the initial exposition influence the behavior of sprayed mixes subjected to ESA. Based on the results obtained, the durability of the structures may be improved by selecting accelerators with smaller aluminate-to-sulfate ratios, preferably those that are alkali-free.

The fourth part of the research evaluates the behavior of sprayed mixtures with additional gypsum against the ESA. Moreover, the contamination potential of sprayed mixes with different compositions was evaluated through leaching tests. The experimental campaign performed reveals that the inclusion of gypsum in the mixtures improves the durability of the material by reducing the potential formation of secondary products in the ESA. Also, the results confirm that the additional gypsum has no negative effect in the leaching of elements

Índice general

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1. Objetivos generales.....	4
1.2.2. Objetivos específicos.....	4
1.3. METODOLOGIA	5
1.4. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.....	7
<hr/>	
2. ESTADO DEL CONOCIMIENTO	9
2.1. INTRODUCCIÓN.....	9
2.2. HIDRATACION DEL CEMENTO PORTLAND.....	11
2.2.1. Hidratación de los silicatos de calcio.....	13
2.2.2. Hidratación del aluminato tricálcico.....	15
2.2.3. Hidratación con acelerantes de fraguado.....	17
2.3. ATAQUE SULFATICO EXTERNO EN EL HORMIGON PROYECTADO.....	20
2.3.1. Definición.....	20
2.3.2. Mecanismo del ASE.....	21
2.3.3. Factores que influncian el ASE.....	24
<hr/>	
3. COMPORTAMIENTO DE PASTAS Y MORTEROS PROYECTADOS.....	29
3.1. INTRODUCCIÓN.....	29
3.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
3.2.1. Materiales	31
3.2.2. Composición de mezclas	34
3.2.3. Procedimiento de Mezclado	36
3.2.4. Ensayos realizados.....	38
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.3.1. Difracción de Rayos X en continuo.....	43
3.3.2. Calorimetría Isotérmica	49
3.3.3. Ensayo de Penetración.....	52

3.3.4. Hincado de Clavo	54
3.3.5. Porosidad	55
3.3.6. Resistencia a la Compresión	56
3.4. CONCLUSIONES	57
<hr/>	
4. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE YESO	59
4.1. INTRODUCCIÓN	59
4.2. METODOLOGIA	60
4.2.1. Materiales	61
4.2.2. Composición de la mezcla	63
4.2.3. Procedimiento de producción	64
4.2.4. Descripción de ensayos	65
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
4.3.1. Difracción de Rayos X en continuo	67
4.3.2. Difracción de Rayos X en pastas proyectadas	75
4.3.3. Calorimetría isotérmica	76
4.3.4. Microscopia electrónica de barrido	79
4.3.5. Resistencia a la penetración	82
4.3.6. Hincado de clavo	83
4.3.7. Resistencia a la compresión	84
4.3.8. Comparación de propiedades mecánicas	86
4.4. CONCLUSIONES	89
<hr/>	
5. ATAQUE SULFATICO EXTERNO EN MEZCLAS PROYECTADAS	91
5.1. INTRODUCCIÓN	91
5.2. METODOLOGIA	93
5.2.1. Materiales	94
5.2.2. Composición de mezclas	96
5.2.3. Procedimiento de Mezclado	97
5.2.4. Preparación de muestras	97
5.2.5. Preparación de ambiente de exposición	98
5.2.6. Descripción de ensayos	99

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
5.3.1. Porosidad	104
5.3.2. Inspección visual	105
5.3.3. Difracción de rayos X.....	107
5.3.4. Resistencia a la compresión.....	112
5.3.5. Estabilidad dimensional.....	113
5.3.6. Velocidad de propagación de onda de ultrasonido (VPU).....	115
5.3.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	119
5.4. CONCLUSIONES.....	123

6. LIXIVIACION Y ATAQUE SULFATICO EN FUNCION DE LA DOSIS DE YESO	125
6.1. INTRODUCCIÓN.....	125
6.2. METODOLOGIA	126
6.2.1. Materiales	127
6.2.2. Composición de los morteros	128
6.2.3. Procedimiento de Mezclado.	129
6.2.4. Curado y preparación de muestras.....	129
6.2.5. Descripción de ensayos	131
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	132
6.3.1. Lixiviación.....	132
6.3.2. ASE en función del contenido de yeso en el mortero	138
6.4. CONCLUSIONES.....	149

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	151
7.1. INTRODUCCION.....	151
7.2. CONCLUSIONES GENERALES.....	151
7.3. CONCLUSIONES ESPECIFICAS	153
7.4. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN	157

BIBLIOGRAFIA	159
---------------------------	------------

ANEJO 1. ENSAYO INSPECCION VISUAL.....	165
A1.1 INTRODUCCIÓN.....	165
A1.2 RESULTADOS PROBETAS CAPITULO 5.....	166
A1.3 RESULTADOS PROBETAS CAPITULO 6.....	179

Índice de figuras

Figura 1.1 Accidentes relacionados a los túneles en función de la etapa de la obra (Basado en:[1])	2
Figura 1.2 Fotografías del túnel Chengdu–Kunming con detalle en la (a) junta de dos secciones, (b) desprendimiento de sección y (c) pieza desprendida (modificado de : [5])	3
Figura 1.3 Proceso de evaluación	5
Figura 1.4 Organización de la tesis doctoral	7
Figura 2.1 Flujo de calor de hidratación del cemento Portland y sus fases en función del tiempo (adaptado de [4])	12
Figura 2.2 Esquema del mecanismo de la etapa 1 a (a) 1 s (b) 1 min y (c) menos de 1 h (adaptado de [4])	14
Figura 2.3 Etapa de aceleración, donde se incluye la (a) nucleación, (b) depósito de C-S-H y portlandita y por último, (c) cristalización de la portlandita y depósito de C-S-H (adaptado de [4])	15
Figura 2.4 Diagrama ternario de las condicionantes del ASE (Modificado de [30])	20
Figura 2.5 Diagrama de mecanismos físicos y químicos del ASE	22
Figura 2.6 Expansión de morteros en función del contenido de C3A en el cemento (modificado de [35])	25
Figura 2.7 Expansión de morteros en función de la relación agua/cemento (modificado de [35])	25
Figura 2.8 Expansión de morteros en función de la relación agua/cemento (modificado de [35])	26
Figura 3.1 Esquema de la campaña experimental	31
Figura 3.2 (a) Ubicación y (b) dimensiones de los paneles metálicos junto al (c) equipo de proyectado y (d) pistola de proyección	37
Figura 3.3 (a) Material de mezcla y (b) Muestras listas para ensayo	39
Figura 3.4 (a) Calorímetro iCal-4000 y (b) ubicación del equipo al costado de la cámara climática	41
Figura 3.5 Ensayo de resistencia a la penetración	41
Figura 3.6 (a) Ejecución y (b) equipo del ensayo de hincado de clavo	42
Figura 3.7 Ensayo de resistencia a la compresión	43
Figura 3.8 Evolución de las fases etringita y AFm para las mezclas separadas por tipo de cementos: (a) (d) CI_0.43, (b) (e) CI_0.56 y (c) (f) CII_1.11, respectivamente	44
Figura 3.9 Evolución de las fases alita, portlandita y amorfo para las mezclas (a) (d) (g) CI_0.43_AR_0.80, (b) (e) (h) CI_0.56_AF_0.42 y (c) (f) (i) CII_1.11_AF_0.40, respectivamente	47
Figura 3.10 Curva de flujo de calor de hidratación en el intervalo de tiempo de 0 a 0,5 h	50
Figura 3.11 Curva de flujo de calor de hidratación en el intervalo de tiempo de 0 a 24 h	51

Figura 3.12 Resultados de resistencia a la penetración en morteros proyectados	53
Figura 3.13 Resultados de resistencia indirecta a la compresión en morteros proyectados.....	54
Figura 3.14 Resultados de porosidad en morteros proyectados y de referencia	55
Figura 3.15 Resultados de resistencia a la compresión en morteros proyectados y de referencia	56
Figura 4.1 Diagrama de la campaña experimental	61
Figura 4.2 Proceso de preparación de las muestras (a) liofilización y (b) cara fracturada con carbón	67
Figura 4.3 Evolución de la alita (a y b), portlandita (c y d) y contenido de amorfo (e y f) en las mezclas con el acelerante AR_1.30 (izquierda) y AF_0.61 (derecha)	68
Figura 4.4 Evolución del yeso (a y b), etringita (c y d) y fase AFm (e y f) en las mezclas con el acelerante AR_1.30 (izquierda) y AF_0.61 (derecha).....	71
Figura 4.5 Evolución de las fases de las mezclas con el acelerante (a) AR_1.30 y (b) AF_0.61	74
Figura 4.6 Porcentaje de las fases principales de las pastas: (a) alita (b) portlandita (c) etringita (d) yeso	75
Figura 4.7 Curvas de flujo de calor de en morteros desde 0 a 24 h con acelerante (a) alcalino y (b) libre de álcalis desde 0 hasta 24 h en morteros con acelerante (c) alcalino y (d) libre de álcalis	77
Figura 4.8 Microestructura a los 15 minutos y a las 12 horas de las mezclas (a) (c).....	80
Figura 4.9 Microestructura a los 15 minutos y a las 12 horas de las mezclas (a) (c).....	81
Figura 4.10 Resultados promedio de la resistencia a penetración en morteros proyectados con un acelerante (a) alcalino y (b) libre de álcalis.	82
Figura 4.11 Resultados promedio de resistencia indirecta a la compresión en morteros proyectados con acelerantes (a) alcalino y (b) libre de álcalis	83
Figura 4.12 Resultados promedio de porosidad en morteros proyectados con acelerantes (a) alcalino y (b) libre de álcalis.....	85
Figura 4.13 Resultados promedio de resistencia a la compresión en morteros proyectados con acelerantes (a) alcalino y (b) libre de álcalis.	86
Figura 4.14 Porcentaje de variación con respecto a la referencia de las muestras TEO y YEX.....	87
Figura 5.1 Diagrama de la fase experimental	93
Figura 5.2 Proceso de (a) proyección de (b) testigos y (c) probetas.....	97
Figura 5.3 (a) Distribución de mallas en el contenedor y (b) dimensiones de colocación de probetas	99
Figura 5.4 Distribución de probetas en ensayo de resistencia a la compresión	100
Figura 5.5 (a) Distribución de probetas y (b) ejecución de ensayo de inspección visual	101
Figura 5.6 Ensayo de estabilidad dimensional: (a) lectura de datos y (b) reloj comparador	101
Figura 5.7 Ejecución de ensayo de velocidad de propagación de onda.....	102
Figura 5.8 (a) Extracción de la muestra de la probeta y (b) proceso de molienda.....	102

Figura 5.9 Contenido de yeso en función del tiempo de inmersión en la solución Na_2SO_4	108
Figura 5.10 Contenido de etringita en función del tiempo de inmersión en la solución Na_2SO_4	110
Figura 5.11 Estabilidad dimensional en mezclas referencia y proyectadas con acelerante (a) AF y (b) AR	114
Figura 5.12 Regresión no lineal de los resultados de VPU según el tipo de acelerante (a) AF y (b) AR. 115	
Figura 5.13 Imágenes MEB y análisis EDS de detalles de (a) un poro y (b) formación de etringita en la mezcla CI_0.59_REF_28.	119
Figura 5.14 Imágenes de MEB y análisis EDS del (a) detalle de la matriz y (b) de formación de etringita en la mezcla CI_0.59_AF_0.61_28	120
Figura 5.15 Imágenes MEB y análisis EDS del (a) detalle de la matriz y (b) de la formación de etringita en la mezcla CI_0.59_AR_1.30_28.....	121
Figura 5.16 Imágenes MEB y análisis EDS del (a) detalle del C-S-H y (b) de la formación de etringita en la mezcla CI_0.59_AR_0.80_28.....	122
Figura 6.1 Diagrama de la fase experimental	127
Figura 6.2 Proceso de producción de testigos para lixiviación: (a) artesa vacía y (b) extracción	130
Figura 6.3 Ensayo de lixiviación y detalles de (a) contenedores de probetas y (b) colocación dentro del contenedor	130
Figura 6.4 Efecto de la proyección en la lixiviación de (a) Sodio, (b) aluminio, (c) calcio y (d) iones sulfato	133
Figura 6.5 Efecto del tipo de acelerante en la lixiviación de (a) sodio, (b) aluminio, (c) calcio e (d) iones sulfato	135
Figura 6.6 Efecto del contenido de yeso en la lixiviación de (a) Sodio, (b) aluminio, (c) calcio y (d) iones sulfato.....	137
Figura 6.7 Contenido de yeso en función del tiempo de exposición en la solución Na_2SO_4	141
Figura 6.8 Contenido de etringita en función del tiempo de exposición en la solución Na_2SO_4	142
Figura 6.9 Dinámica de ataque sulfático externo en la matriz de (a) MAY_TEO y (b) MA_REF	143
Figura 6.10 Estabilidad dimensional en mezclas YEX, TEO, REF y MSP separadas según tipo de acelerante (a) AR_1.30 y (b) AF_0.61	145
Figura 6.11 Resumen de la figura 6.10.....	145
Figura 6.12 Regresión no lineal de los resultados de VPU según el tipo de acelerante (a) AR_1.30 y (b) AR_0.61	147
Figura A1.1 Ubicación de los puntos principales de la probeta	166

Índice de tablas

Tabla 2.1 Fases principales del cemento y contenidos en porcentaje sobre el conjunto de la masa total (Modificado de : [4,16])	11
Tabla 2.2 Fases hidratadas del cemento y contenidos en porcentaje sobre el conjunto de la masa total (Modificado de : [3])	13
Tabla 2.3 Escenarios de hidratación en función de los contenidos molares de C3A y yeso (modificado de [4,22])	16
Tabla 2.4 Tipos de acelerantes de fraguado [7,24,25]	18
Tabla 2.5 Posibles reacciones al utilizar acelerantes de fraguado [3].....	19
Tabla 2.6 Solubilidad de sales sulfáticas en agua a 20°C y concentración de sulfatos [18]	22
Tabla 2.7 Potenciales reacciones de las fases aluminatos con el yeso secundario [27,28]	23
Tabla 2.8 Factores expansivos de las reacciones descritas en la tabla 2.7 [31]	23
Tabla 3.1 Tipos de cemento seleccionados.....	32
Tabla 3.2 Composición mineralógica de cementos mediante el uso de difracción de rayos X	32
Tabla 3.3 Composición química de cementos según los resultados de fluorescencia de rayos X	32
Tabla 3.4 Superficie específica y contenido iónico en los cementos	33
Tabla 3.5 Distribución granulométrica del árido	34
Tabla 3.6 Composición de los acelerantes.....	34
Tabla 3.7 Composición iónica de las mezclas	36
Tabla 3.8 Ensayos realizados con las mezclas.....	39
Tabla 3.9 Referencia de las diferentes estructuras de las fases utilizadas en el análisis Rietveld	40
Tabla 3.10 Evolución de las fases etringita y AFm	45
Tabla 3.11 Evolución de las fases alita, portlandita y C-S-H	48
Tabla 3.12 Puntos característicos de las curvas de calor en el periodo de 0 a 0,5 h.....	50
Tabla 3.13 Puntos característicos de las curvas de calor en el periodo de 0 a 24 h	52
Tabla 3.14 Puntos característicos de las curvas resistencia a la penetración	53
Tabla 4.1 Composición química del cemento y superficie específica	62
Tabla 4.2 Composición química del acelerante	63
Tabla 4.3 Composición y nomenclatura de las mezclas	63
Tabla 4.4 Ensayos realizados en pastas y morteros	65
Tabla 4.5 Evolución de las fases alita, portlandita (CH) y C-S-H.....	69
Tabla 4.6 Evolución de las fases etringita y AFm	72
Tabla 4.7 Puntos característicos de las curvas de flujo de calor	77

Tabla 4.8 Hidrato de aluminio formado según la relación Al/S	79
Tabla 4.9 Puntos característicos de las curvas resistencia a la penetración	83
Tabla 5.1 Estudios recientes acerca de ataque sulfático en mortero u hormigón.....	92
Tabla 5.2 Composición de fases y química de los cementos	95
Tabla 5.3 Propiedades químicas de los acelerantes	95
Tabla 5.4 Composición de los morteros fabricados.....	96
Tabla 5.5 Ensayos realizados	100
Tabla 5.6 Referencias de las diferentes estructuras de fases usadas en el análisis Rietveld.....	103
Tabla 5.7 Porosidad en las mezclas	104
Tabla 5.8 Criterio de análisis para la inspección visual.....	105
Tabla 5.9 Resultados del análisis de inspección visual	106
Tabla 5.10 Resistencia a la compresión de morteros curados en agua y en una solución de Na ₂ SO ₄	112
Tabla 5.11 Resumen de los puntos más importantes obtenidos de las curvas VPU en la figura 5.12	116
Tabla 6.1 Composición y nomenclatura de las mezclas	129
Tabla 6.2 Ensayos realizados	131
Tabla 6.3 Tiempos de renovación, lixiviación y edad de la muestra en el ensayo de lixiviación.....	131
Tabla 6.4 Límites de concentración de contaminantes químicos relacionados con morteros proyectado en agua potable.....	132
Tabla 6.5 Recopilación de resultados de porosidad.....	139
Tabla 6.6 Recopilación de resultados de resistencia a la compresión	139
Tabla 6.7 Resultados del análisis de inspección visual	140
Tabla 6.8 Resumen de los puntos más importantes obtenidos de las curvas VPU en la figura 6.12	148
Tabla A1.1 Mezclas analizadas	166
Tabla A1.2 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59_REF_28	167
Tabla A1.3 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AF_0.61_7.....	168
Tabla A1.4 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AF_0.61_28.....	169
Tabla A1.5 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AF_0.42_28.....	170
Tabla A1.6 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AR_1.30_7	171
Tabla A1.7 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AR_1.30_28	173
Tabla A1.8 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59_AR_0.80_28	174
Tabla A1.9 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CII_0.44_REF_28	176
Tabla A1.10 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CII_0.44_AR_0.80_7	177
Tabla A1.11 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AR_0.80_28	178

Tabla A1.12 Mezclas analizadas en el capítulo 6.....	179
Tabla A1.13 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla MAFY_TEO	180
Tabla A1.14 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla MAFY_YEX	181
Tabla A1.15 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla MARY_TEO	181

CAPÍTULO 1

INTRODUCCION

1.1. INTRODUCCIÓN

El hormigón proyectado se coloca en obra mediante proyección a presión de la mezcla sobre un soporte, ya sea natural (terreno) o bien sobre un encofrado. La mezcla proyectada tiene pérdidas de material (rebote) que no queda incorporado en el elemento proyectado, existiendo además el riesgo de caída de la masa del hormigón fresco. Por ello, una de las premisas fundamentales en la construcción con hormigón proyectado es garantizar la adherencia al estrato del material.

La adherencia contribuye con garantizar el soporte de la estructura y también evita el riesgo de caída de la masa del hormigón fresco. La figura 1.1 muestra las causas de accidentes en la construcción de túneles en función de la etapa de construcción. Como se puede observar, el hormigón proyectado representa una de las cinco etapas de más riesgo. El riesgo de un accidente relacionado con este material se asocia principalmente a los desprendimientos producto de secciones que no han desarrollado la resistencia mecánica suficiente. Por lo tanto, el material no provee el soporte para garantizar la continuidad en el proceso de construcción.

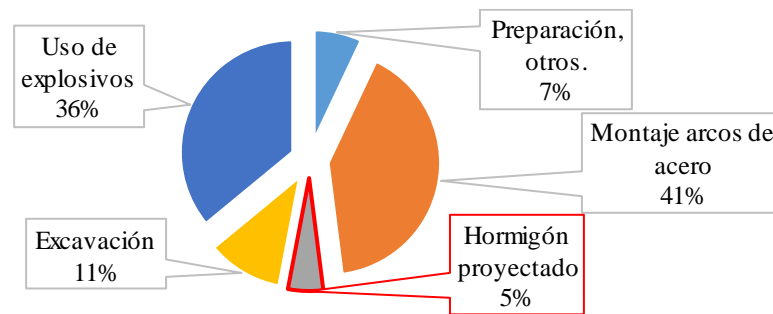


Figura 1.1 Accidentes relacionados a los túneles en función de la etapa de la obra (Basado en:[1])

Con objeto de reducir esos costes y riesgos, se necesita que el hormigón endurezca, desarrollando una alta resistencia mecánica, en los primeros minutos, para garantizar una adherencia con el estrato. Para ello es usual el empleo de aditivos acelerantes. El rendimiento del acelerante en la mezcla depende básicamente de su composición química, dosis y la compatibilidad con el cemento.

La compatibilidad del acelerante con el cemento es considerado como un aspecto clave [2,3]. Parte de eso es que el progreso de los acelerantes ha sido amplio en los últimos años, sin embargo, el estudio de cementos o adiciones específicamente diseñadas para el hormigón proyectado no ha avanzado de la misma manera. Por lo tanto, se identifica que una línea que requiere de más desarrollo es el estudio de la compatibilidad cemento-acelerante.

Una parte del estudio de dicha compatibilidad es el observar qué fases del cemento pueden ver afectada su hidratación al incorporar acelerantes de fraguado a la mezcla. Esto, se toma como punto de partida al identificar que las mezclas con acelerante de fraguado presentan resistencias mecánicas más bajas en comparación con mezclas equivalentes sin él.

Además, se identifica que la hidratación del cemento, al utilizar acelerantes de fraguado, presenta un incremento en la formación de fases con potencial expansivo si se da la presencia de contaminantes externos. Uno de los contaminantes que se presentan con mayor frecuencia en suelos son los sulfatos [4], que pueden dar lugar a una reducción considerable en la durabilidad de la estructura al interactuar con fases con potencial expansivo.

La reducción de la resistencia mecánica se ha abordado, por la industria, mediante la introducción al mercado de los acelerantes libres de álcalis. Estos acelerantes tienen la diferencia de tener una dosis de sulfatos en su composición química. Dicha dosis tiene como función reducir el efecto negativo en la resistencia mecánica que tiene la potenciación de las reacciones al introducir el acelerante. Sin embargo, aún persisten dudas en si una modificación de algún otro componente de la mezcla, aparte del

acelerante, puede llegar a mejorar las propiedades mecánicas. Por ende, se evalúa plantear una introducción de sulfatos a la mezcla mediante otra vía.

Por otro lado, la durabilidad de la estructura ante un ataque sulfático externo es un tema a evaluar ante las características que presenta el hormigón proyectado. Además del aumento de fases con potencial expansivo, este tipo de mezclas presenta aumentos en la porosidad y presenta la característica de un contacto con el terreno desde el fraguado. Este último aspecto, se presenta con el extenso uso que se le da al hormigón proyectado en revestimientos de túneles y taludes, donde el terreno puede tener o transportar sulfatos.

Uno de los casos más famosos de una estructura afectada por un ASE se dio en el túnel ferroviario de Chengdu–Kunming, China. Este túnel, fue construido entre 1960 y 1970 y requiere de largos procesos de mantenimiento anuales por dicha causa. En la figura 1.2 se exponen las fotografías del fenómeno [5], en ella se muestran las secciones de hormigón con acumulaciones de sulfatos. Además de acumulaciones de sulfatos (figura 1.2.a), se observan desprendimientos de material en la figura 1.2.b y en la figura 1.3.c se muestra una pieza desprendida del túnel.



Figura 1.2 Fotografías del túnel Chengdu–Kunming con detalle en la (a) junta de dos secciones, (b) desprendimiento de sección y (c) pieza desprendida (modificado de : [5])

En este caso, se constató que el estrato donde se ubica el túnel es un suelo rico en sulfatos. Además, la sección exterior presenta una capa densa de contaminación de esmog de locomotoras y sustancias sulfáticas producto de la explotación del carbón. Las características del hormigón proyectado llevan a la presunción que es probable que el grado de degradación del túnel hubiese sido mayor, de haberse construido con él.

La optimización de las propiedades mecánicas y la evaluación de durabilidad ante un ataque sulfático externo (ASE) son aspectos fundamentales si se quiere aumentar el uso del material con responsabilidad estructural. A pesar de todo esto, el hormigón proyectado es una industria pujante, que moverá alrededor de 8,3 billones de dólares para el año 2021 [6].

Por lo tanto, es necesario realizar una evaluación integral donde primeramente se identifiquen aspectos claves en la hidratación y luego se planteen medidas que potencialmente puedan influir en ellos con el objetivo de mejorar el rendimiento y la seguridad de las mezclas proyectadas.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos generales

Los objetivos generales de este trabajo son entender, por un lado, las interacciones que se producen entre cemento y acelerante y como esas interacciones se ven modificadas por el contenido de yeso y, por otro lado, como la durabilidad de las mezclas proyectadas se ven afectadas por el ataque sulfático externo.

1.2.2. Objetivos específicos

A partir de los diferentes puntos señalados anteriormente, se formulan varios objetivos específicos en función de cuatro temas que surgen del objetivo general.

Caracterización y compatibilidad

- Evaluar la compatibilidad de los acelerantes en el proceso normal de hidratación con diferentes tipos de cementos
- Identificar la relación de la interacción acelerante-cemento con las propiedades mecánicas.
- Examinar como el cambio del cemento modifica la interacción con el acelerante y el comportamiento a largo plazo de las mezclas.

Influencia del contenido de yeso

- Evaluar la influencia del contenido de yeso en la hidratación de mezclas proyectadas.
- Caracterizar la cinética y mecanismos de hidratación de mezclas proyectadas con yeso.
- Comparar el comportamiento de mezclas con diferentes contenidos de yeso en función del tipo de acelerante.

Durabilidad ante un ataque sulfático externo

- Diagnosticar el comportamiento de mezclas proyectadas frente al ASE.

- Identificar la influencia de la proyección de la mezcla en la susceptibilidad ante un ASE.
- Examinar la influencia del tipo de cemento, tipo de acelerante e inicio de la exposición a los sulfatos en mezclas proyectadas sometidas a un ASE.

Influencia del contenido de yeso en la durabilidad

- Evaluar el comportamiento de mezclas proyectadas frente al ASE en función del contenido de yeso.
- Estudiar los lixiviados de mezclas proyectadas en función del contenido de yeso y la influencia de la proyección.

1.3. METODOLOGIA

La figura 1.3 muestra la metodología separada en los cuatro temas que dieron lugar a los objetivos específicos. El tema 1 se basa en la caracterización y compatibilidad de mezclas proyectadas y será el punto de partida en el planteo de la metodología. A partir de dicho tema, se identifica que el contenido de yeso (tema 2) tiene un papel fundamental en la hidratación y desarrollo de propiedades mecánicas.

El tema 1 también da pie a interrogantes acerca de las garantías de durabilidad del material ante un ataque sulfático externo (tema 3). Por último, se desarrolla el punto 2 hasta evaluar si el yeso tiene un papel significativo en la durabilidad ante un ataque sulfático externo (tema 4). A manera de complemento se evalúa también en el tema 4 la lixiviación de los materiales proyectados y la influencia del yeso.

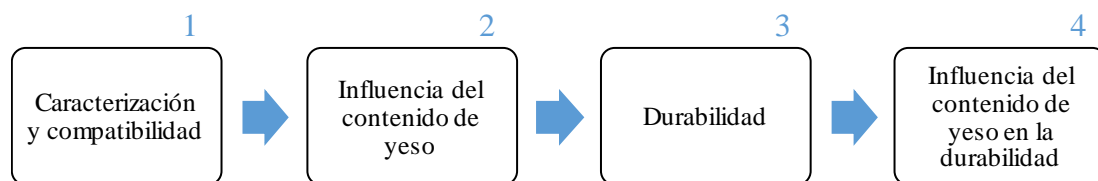


Figura 1.3 Proceso de evaluación

El desarrollo de esta tesis inicia con el tema 1, el cual se enfoca en la aplicación y caracterización de mezclas comunes de hormigón proyectado. El tema se aborda mediante el estudio de propiedades mecánicas a tempranas y largas edades, así como la evaluación en el desarrollo de fases que dan lugar a dichas prestaciones. La campaña experimental involucra mezclas proyectadas con cementos de diferentes composiciones y con acelerantes comúnmente utilizados en aplicaciones.

El tema a su vez se subdivide en dos partes. La primera parte de este tema estudia el desarrollo de fases en pastas mezcladas manualmente con acelerantes mediante el análisis de difracción de rayos X en continuo. La segunda parte del estudio se enfoca en el estudio de la evolución de las propiedades mecánicas de mezclas proyectadas.

El tema 2 se enfoca en la influencia del contenido de yeso (sulfatos) en la hidratación y en el desarrollo de propiedades mecánicas de mezclas proyectadas. Este tema se abordó diseñando dos tipos de mezclas con diferente contenido de yeso en función de las características químicas de los componentes. Estas dos mezclas se compararon con mezclas proyectadas sin yeso adicional.

Al igual que en el tema 1, este tema se abordó mediante una campaña experimental en dos partes. La primera es el estudio de la formación de fases mediante la difracción de rayos X en continuo. La segunda es la medición y evaluación de las propiedades mecánicas de las mezclas especialmente diseñadas y la mezcla de hormigón proyectado referencia.

El tema 3 se enfoca en la evaluación de muestras proyectadas ante un ASE. Surge a partir de los resultados obtenidos en el tema 1, los cuales identifican que el uso de acelerantes de fraguado fomenta la formación de fases con potencial expansivo en caso de ASE. A partir de dicho resultado, se plantea una campaña experimental con una duración de más de un año y se evalúan los resultados en función del efecto de proyección, tipo de cemento, tipo de acelerante y edad de inicio de exposición a los sulfatos. Los ensayos realizados se han seleccionado buscando entender el comportamiento de las variables planteadas desde las perspectivas de formación de fases y degradación de la muestra.

El tema 4 se enfoca en la influencia del contenido de yeso ante un ASE. Para evaluar la influencia del yeso en un ASE se realizó una amplia campaña experimental que se extendió por más de un año, se utilizaron morteros con un tipo de cemento, dos tipos de acelerante y tres dosis distintas de yeso.

Al aumentar la dosis de yeso en la mezcla se hace necesaria la evaluación de la lixiviación de elementos al ambiente. Para la evaluación de lixiviados se utilizaron técnicas para la medición de elementos como espectrometría de plasma y medición de iones como la cromatografía líquida de alta eficacia.

1.4. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

Cada uno de los puntos de evaluación antes mencionados, que se abordarán en esta tesis doctoral, constituyen un bloque temático que a su vez se materializan en los distintos capítulos. Por lo tanto, el texto de esta tesis doctoral se divide tal y como muestra la figura 1.4.

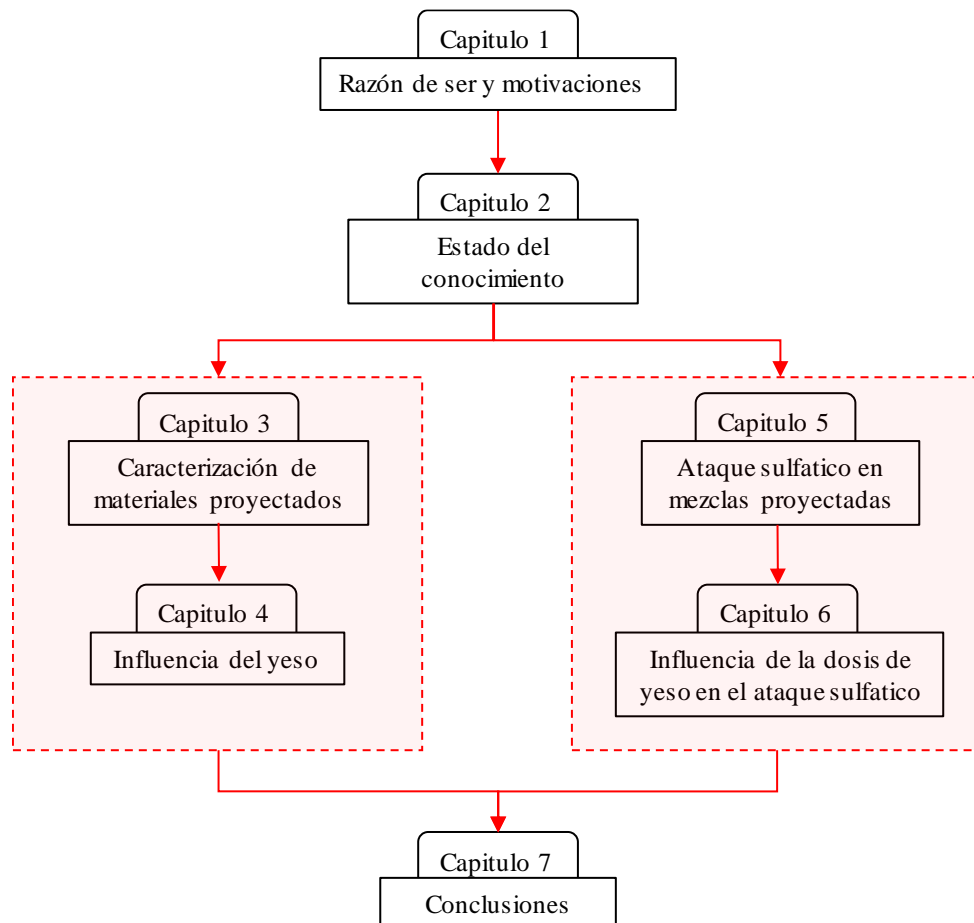


Figura 1.4 Organización de la tesis doctoral

El capítulo 2 de esta tesis realiza un breve estado del conocimiento del hormigón proyectado y se analizan los estudios realizados, vías de investigación propuestas y metodologías de ensayos. Con esto se pretende introducir dichos conceptos para reproducirlos en las campañas experimentales de esta tesis doctoral.

El capítulo 3 caracteriza la interacción a nivel químico y mecánico de diferentes combinaciones de cemento con acelerante. Inicia con la descripción de las composiciones de los materiales utilizados. Luego se continúa con la descripción de la campaña experimental y posteriormente se discuten los resultados. Los resultados se muestran inicialmente con la exposición y discusión de la formación de fases al incorporar

acelerantes a la mezcla. Se continua con la presentación y discusión de los resultados de los ensayos mecánicos en diferentes franjas de tiempo. Por último, se muestran las conclusiones parciales.

El capítulo 4 evalúa la influencia del yeso en el comportamiento de mezclas proyectadas. El capítulo inicia con la descripción de los tipos de mezclas con diferentes contenidos de yeso a ensayar. Se continua con la presentación y discusión del ensayo de formación de fases. Posteriormente realiza el mismo procedimiento con los resultados de los ensayos de resistencia mecánica. Por último, se muestran las conclusiones parciales del capítulo.

El capítulo 5 describe la evaluación de mezclas proyectadas ante un ataque sulfático externo en función del efecto de proyección, tipo de cemento, tipo de acelerante y edad de inicio de exposición a los sulfatos. Se inicia con la presentación de los materiales a evaluar. Luego se presentan y discuten cada uno de los resultados de los ensayos según las variables mencionadas. Por último, se muestran las conclusiones parciales del capítulo.

El capítulo 6 evalúa la lixiviación en mezclas proyectadas y la influencia del contenido de yeso ante un ASE. El capítulo inicia describiendo y analizando los resultados obtenidos en lixiviación que se analizan de manera comparativa en función del efecto de la proyección, influencia del acelerante y se analiza el efecto del contenido de yeso. Se continua con la presentación y discusión de los resultados obtenidos en cada ensayo de la campaña experimental de ASE en función del contenido de yeso. Al final del capítulo se exponen las conclusiones parciales del mismo.

Finalmente, la tesis concluye con el capítulo 7. En este capítulo se exponen las conclusiones más relevantes que se derivan del trabajo realizado y de las conclusiones parciales de cada capítulo. Además, se proponen futuras líneas de investigación con el objetivo de profundizar y ampliar el trabajo iniciado en esta tesis doctoral.

La investigación conducida en esta tesis doctoral forma parte de una larga cadena de investigaciones relacionadas al entorno del hormigón proyectado. Junto con las recientes investigaciones [3,7] realizadas en esta línea, se pretende promover la utilización del hormigón proyectado con responsabilidades estructurales. Es por ello que se dan soluciones prácticas para generar y transferir al sector herramientas para dicho propósito.

CAPÍTULO 2

ESTADO DEL CONOCIMIENTO

2.1. INTRODUCCIÓN

El hormigón proyectado ha ido reemplazando los métodos tradicionales de revestimiento de túneles y estabilización del terreno desde su primera utilización en 1914 [7]. Este material es una mezcla de cemento, agua y árido que se proyecta a gran velocidad hacia un estrato. En algunos casos, principalmente en condiciones subterráneas, se añade un acelerante de fraguado para obtener un rápido desarrollo de resistencia mecánica.

Al haberse extendido su uso, el material ha experimentado un constante desarrollo en los equipos de proyección y en los aditivos acelerantes. Esta actualización constante, ha implicado el desarrollo de trabajos en diversas áreas del hormigón proyectado, entre ellas, la *compatibilidad cemento-acelerante* y la *durabilidad del material*. Precisamente en estos dos últimos temas es donde se pretende incidir en esta tesis doctoral.

A pesar que algunas investigaciones [3,7–9] han estudiado la compatibilidad cemento-acelerante, aún es necesario desarrollar más este tema. Dentro de los procesos de interacción se encuentra la variación de la hidratación del cemento en función del aditivo acelerante utilizado. Más específicamente la variación que implica la introducción del aditivo acelerante en la hidratación de las fases principales del cemento: los silicatos y el aluminato tricálcico. Se ha identificado que la intensidad con que los aditivos

acelerantes modifican la hidratación de estas fases varía en función del contenido de sulfatos en la matriz [10,11].

Posteriormente, el trabajo desarrollado por [12] identifica los parámetros que hacen variar la intensidad de reacción de las mezclas con acelerante de fraguado, entre ellos está el contenido de sulfatos. De esta manera surge el primer objetivo de este capítulo, el cual es *identificar las reacciones químicas que se originan en la hidratación del cemento y sus posibles variaciones al incorporar un acelerante de fraguado*.

La durabilidad del hormigón proyectado es otro de los temas escasamente tratados por los investigadores y es un campo de estudio aún por explorar, en cierta medida. Entre los temas a tratar en durabilidad se observa que existen en la literatura pocos estudios [13,14] relacionados con el Ataque Sulfático Externo (ASE) en el hormigón proyectado. Esto puede deberse a la poca importancia como material estructural que se le ha dado al hormigón proyectado. Por lo tanto, no se ha reconocido la necesidad de realizar un estudio específico en él. Además, se asume erróneamente que el mezclado manual y el mezclado vía proyección son elementos comparables [15].

A pesar del poco reconocimiento estructural, el hormigón proyectado si ha extendido cada vez más su uso y por ende es necesario un estudio específico de él ante un ASE. Además, el material presenta una serie de características que difieren de las mezclas de hormigón convencional. Entre estas características esta la permeabilidad, el inicio a la exposición en tempranas edades, el alto contenido de cemento y la introducción de aluminatos por parte del acelerante de fraguado. De allí surge el segundo objetivo de este capítulo, el cual es *identificar si las características y propiedades del hormigón proyectado pueden incidir en un aumento de la vulnerabilidad de la mezcla en un ASE*.

Por lo tanto, al tener dos objetivos con la misma importancia, este capítulo se divide en dos partes. En la primera parte, se presentan temas de hidratación de las fases del cemento, así como las variaciones de dichas fases según el contenido de yeso. Por último, se hace mención de las posibles reacciones químicas que introducen a la mezcla los acelerantes.

En la segunda parte, se presenta el estado del conocimiento del ataque sulfático externo en el hormigón proyectado. Este tema en particular está poco desarrollado para este tipo de hormigones, por lo tanto, parte de la bibliografía consultada y expuesta hace referencia al ASE en el hormigón convencional. Sin embargo, estos estudios servirán como punto de partida para futuras comparaciones con los resultados a obtener con el hormigón proyectado dentro del marco de esta tesis doctoral.

2.2. HIDRATAACION DEL CEMENTO PORTLAND

La hidratación del cemento Portland es un conjunto de reacciones químicas que producen fases que contribuyen al fraguado y a la evolución de las propiedades mecánicas del material. El cemento Portland está compuesto fundamentalmente por clinker y yeso [4]. La tabla 2.1 muestra la composición de ambos, así como su fórmula, denominación convencional y contenido en porcentaje sobre el conjunto de masa total de cemento.

Tabla 2.1 Fases principales del cemento y contenidos en porcentaje sobre el conjunto de la masa total (Modificado de : [4,16])

Componente	Compuesto	Formula	Fase	Formula simplificada	Porcentaje de Masa (%)
Clinker	Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Alita	C_3S	50-70
	Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Belita	C_2S	15-30
	Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato	C_3A	5-10
	Ferrito aluminato bicálcico	$\text{Ca}_2(\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_5$	Ferrita	C_4AF	5-15
Sulfato de calcio	Sulfato cálcico dihidratado	$\text{CaO}\cdot\text{SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeso	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	2-5
	Sulfato cálcico hemidrato	$\text{CaO}\cdot\text{SO}_3\cdot 0,5\cdot\text{H}_2\text{O}$	Hemihidrato	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$	2-5
	Sulfato cálcico	$\text{CaO}\cdot\text{SO}_3$	Anhidrita	$\text{C}\bar{\text{S}}$	1-2

Al mezclar el cemento con el agua, tienen lugar reacciones químicas que causan el endurecimiento y el desarrollo de propiedades mecánicas. Entre estas reacciones químicas hay dos que son preponderantes, la de los silicatos (C_3S y C_2S) y la de los aluminatos (C_3A y C_4AF).

Al ser reacciones exotérmicas la representación común para describirlas es la curva de flujo de calor en función del tiempo, tal y como se muestra en la figura 2.1. Además, las curvas de la figura 2.1 se encuentran divididas en 5 intervalos de tiempo definidos según el flujo de calor asociado en el tiempo.

A partir de la figura 2.1, se facilita la explicación de la hidratación del cemento Portland por etapas. Las mismas coinciden con los cambios de pendiente de la curva de flujo de calor.

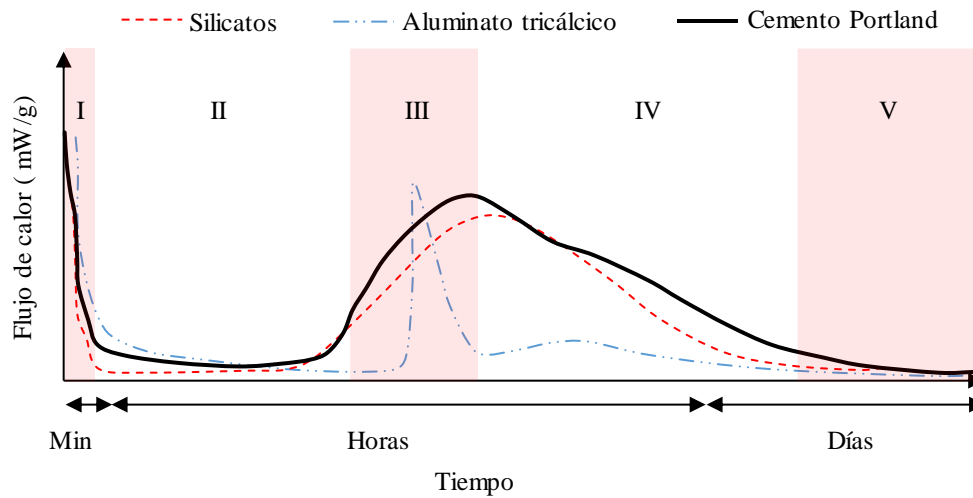


Figura 2.1 Flujo de calor de hidratación del cemento Portland y sus fases en función del tiempo (adaptado de [4]).

- **Etapa I:** Es la *etapa de preinducción* y tiene como principal característica una rápida disolución del aluminato tricálcico, el yeso y los silicatos en el momento del contacto con el agua. Además, se presenta la formación inicial de etringita, la cual da pie a un cambio en la plasticidad de la mezcla [3,4,17]. En la curva de flujo de calor, estos fenómenos dan lugar a un desprendimiento importante de calor que se puede observar en el primer pico de hidratación.
- **Etapa II:** Es la *etapa de inducción* y es donde la concentración de iones calcio, sulfato, aluminato y silicato aumentan en la solución. En esta etapa no hay una actividad alta y es por ello que la curva presenta una aparente estabilidad [4,17,18].
- **Etapa III:** Es la *etapa de aceleración* y tiene como característica la formación de portlandita y silicato cálcico hidratado (C-S-H) a partir de la hidratación de la alita. Esta reacción al ser exotérmica se produce un desprendimiento importante de calor, dando lugar al segundo pico principal de hidratación. En este periodo, generalmente ocurre el inicio y finalización del fraguado, disminuyendo la porosidad y aumentando la resistencia mecánica [3,17,18].
- **Etapa IV:** Es la *etapa de desaceleración* y su característica principal es que la hidratación de la alita se desacelera y por ende, el calor emitido es menor. Además, al agotar las fuentes de sulfato de la solución, el C_3A remanente reacciona con la etringita formando monosulfoaluminato. Por otro lado, si la cantidad de aluminatos lo permite, el C_3A absorbe el sulfato del C-S-H para formar etringita secundaria [12]. Esta reacción de los aluminatos, se puede observar a manera de “hombro” en la curva principal de hidratación.

- **Etapa V:** esta última etapa es la *hidratación a largo plazo* y se caracteriza por que las cadenas de C-S-H aumentan su dimensión. El agua disponible se reduce y el vínculo árido-pasta se fortalece [17].

En la tabla 2.2 se presenta las fases hidratadas, así como la fórmula original, la fórmula simplificada y las reacciones químicas involucradas en las 5 etapas de hidratación. Las dos primeras filas corresponden a fases hidratadas de los silicatos. Las demás filas corresponden a fases hidratadas del aluminato tricálcico.

Tabla 2.2 Fases hidratadas del cemento y contenidos en porcentaje sobre el conjunto de la masa total (Modificado de : [3])

Fases Hidratada	Fórmula	Fórmula simplificada	Reacciones Químicas	Ec (#)
Portlandita	CaO·H ₂ O	CH	2C ₃ S + 7H ₂ O → CSH + 3 CH	2.1
Silicato Cálculo hidratado	xCaO·SiO ₂ ·H ₂ O	C-S-H	2C ₂ S + 5H ₂ O → CSH + 2 CH	2.2
Aluminato tetracálcico tetrahidratado	4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O	C ₄ AH ₁₉₍₁₃₎	2C ₃ A + 21H ₂ O → C ₄ AH ₁₉₍₁₃₎ + C ₂ AH ₈	2.3
Aluminato dicálcico octahidratado	2CaO·Al ₂ O ₃ ·8H ₂ O	C ₂ AH ₈	C ₄ AH ₁₉₍₁₃₎ + C ₂ AH ₈ → 2C ₃ AH ₆ + H ₂ O	2.4
Hidrogranate	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	C ₃ AH ₆	C ₃ A + 26H ₂ O + 3C \bar{S} H ₂ → C ₆ A \bar{S} H ₃₂	2.5
Etringita	6CaO·Al ₂ O ₃ ·3SO ₃ ·32H ₂ O	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	C ₃ A + 26H ₂ O + 3C \bar{S} H ₂ → C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	2.6
Monosulfoaluminato de calcio	4CaO·Al ₂ O ₃ ·SO ₃ ·12H ₂ O	C ₄ A \bar{S} ₃ H ₁₂	2C ₃ A + 4H ₂ O + C ₆ A \bar{S} H ₃₂ → C ₃ A \bar{S} H ₁₂	2.7

Como se ha dicho anteriormente las fases no se hidratan de manera separada, sino que existe una sobreposición de reacciones químicas. A pesar de ello, se realizará la explicación de la hidratación de cada una de las fases de manera separada, coincidiendo de esta manera con lo encontrado en la literatura [3,4,18].

2.2.1. Hidratación de los silicatos de calcio

La mayoría de los estudios de la literatura en hidratación de los silicatos se centran en la hidratación del C₃S, dado que se produce de forma más rápida y contribuye de forma más clara con la evolución de propiedades. Es por ello, que esta explicación se concentra en la hidratación del C₃S y no del C₂S. Lo mismo sucede con la hidratación de los aluminatos, donde el C₃A tiene mayor importancia y reactividad con respecto al C₄AF.

Ambos silicatos (C₃S y C₂S) tienen un proceso de hidratación muy similar. Las reacciones de los silicatos se mostraron en la tabla 2.1, ecuaciones 2.1 y 2.2, donde al mezclarse con el agua se forman dos fases hidratadas: el hidrato de silicato cálcico y la

portlandita [4,18]. En lo que sigue se explica cada una de las 5 etapas (Ver figura 2.1) correspondientes a la hidratación del C_3S .

- **Etapa I:** es la *etapa de preinducción* y tiene como característica principal el inicio de la disolución y la neutralización de cargas superficiales de las partículas. En la figura 2.2 se ejemplifica de manera gráfica lo que sucede en este periodo, en donde se inicia (figura 2.2.a) con la disolución de la alita. Seguidamente en la figura 2.2.b, se libera calor, iones calcio (Ca^{2+}), iones hidróxido (OH^-) e iones silicato ($H_2SiO_4^{2-}$). Por último, en la figura 2.2.c, se produce inicialmente la precipitación de C-S-H y CH [3,4,18,19].

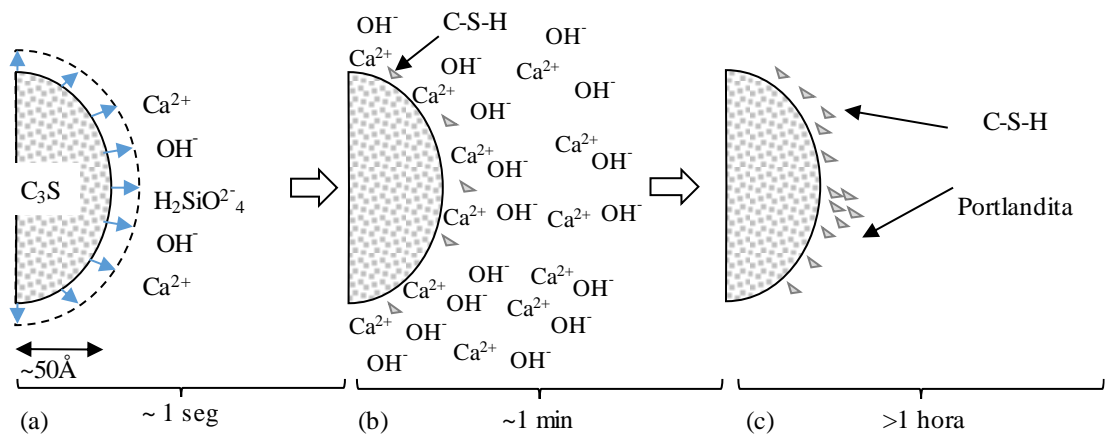


Figura 2.2 Esquema del mecanismo de la etapa I a (a) 1 s (b) 1 min y (c) menos de 1 h (adaptado de [4])

- **Etapa II:** es la *etapa de inducción* y tiene como principal característica una baja reactividad química. Los hidratos formados son escasos, lo cual explica el estado plástico del hormigón durante esta etapa [3,4,18,19].
- **Etapa III:** es la *etapa de aceleración* y tiene como principal característica el inicio de la solidificación, desprendimiento de calor y el rápido consumo de alita. La concentración de iones calcio decrece favoreciendo de la formación de C-S-H y portlandita. Tal y como se puede observar en la figura 2.4, se presenta primero la nucleación (figura 2.3.a). Luego, se da el crecimiento en la formación de C-S-H y cristales de portlandita [3,4,18,19] (figura 2.3.b). Por último, el crecimiento da la formación de fases se intensifica tal y como se observa en la figura 2.3.c.

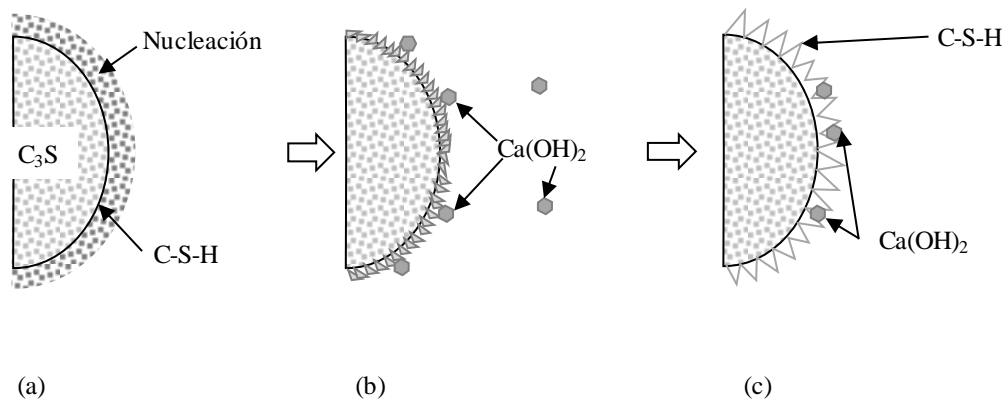


Figura 2.3 Etapa de aceleración, donde se incluye la (a) nucleación, (b) depósito de C-S-H y portlandita y por último, (c) cristalización de la portlandita y depósito de C-S-H (adaptado de [4])

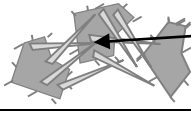
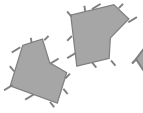
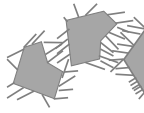
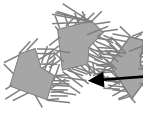
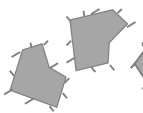
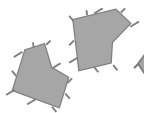


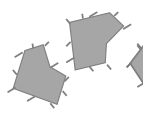
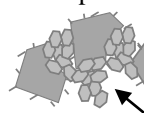

- **Etapa IV:** es la etapa de desaceleración y tiene como principal la disminución de la porosidad, la mayor densificación del C-S-H y una disminución del agua disponible [3,4,18,19].
- **Etapa V:** es la etapa hidratación a largo plazo y tiene como principal característica la densificación de la microestructura. El flujo de calor se reduce y la longitud de las cadenas del C-S-H aumenta

2.2.2. Hidratación del aluminato tricálcico

La hidratación del aluminato tricálcico (C_3A) es la más reactiva de las fases que contiene el cemento Portland. Su comportamiento durante la hidratación depende de numerosos factores como el contenido de yeso, la temperatura, la relación agua/sólido, la superficie específica, el mezclado y la presencia de adiciones [3,11,20,21].

De todos esos factores, el más importante es la cantidad de yeso en el sistema. Debido a que este punto en particular es parte fundamental de esta tesis doctoral, en la tabla 2.3 se describe la variación en la hidratación del C_3A en función del contenido de yeso. En la que, asimismo, se presentan los tiempos de hidratación y las fases hidratadas.

Tabla 2.3 Escenarios de hidratación en función de los contenidos molares de C₃A y yeso (modificado de [4,22])

Relación Molar Yeso/C ₃ A	Tiempo de hidratación				Fases Hidratadas
	<10 min	10-45 min	1-2 h	2-4 h	
≥ 3	Fraguado inmediato 	Cristalización de yeso en forma de aguja dentro de los poros			Etringita
3 > x > 1	Trabajable 	Inicio de Fraguado 	Final de Fraguado 	Etringita en poros	
	Trabajable 	Trabajable 	Inicio de Fraguado 	Final de Fraguado 	Etringita + Monosulfoaluminato
1 < x < 0	Trabajable 	Fraguado rápido 	C ₄ AH ₁₉ y C ₄ ASH ₈ en poros		Monosulfoaluminato + Hidrogranate
	Fraguado rápido 				

En **presencia de yeso**, los productos de la hidratación del C₃A varían en función de la ratio molar Yeso/C₃A. En sí, la hidratación se da también en 5 etapas, en donde dos reacciones (tabla 2.2, ecuación 2.6 y 2.7) son las dominantes. El proceso de hidratación, reactividad y duración pueden variar en función del contenido de yeso, sin embargo, se comentarán las etapas de un cemento Portland estándar (Yeso/C₃A ≈ 1,25).

- **Etapa I:** es la *etapa de preinducción* y tiene como característica principal la disolución del yeso y C₃A en el medio. Los iones liberados forman etringita principalmente, sin embargo, esto depende de la relación sulfato (Yeso)/aluminato(C₃A) en el medio. Si hay limitación en el contenido de sulfato, la fase AFm también puede formarse en pequeñas cantidades en esta etapa. A partir de este punto la velocidad de disolución del C₃A se reduce [4,17,23].
- **Etapa II:** es la *etapa de inducción* y es caracterizada por la baja disolución del C₃A. La duración de este periodo depende del contenido de yeso y del tamaño de

partícula del C_3A . La etringita se sigue formando, consumiendo el calcio y los iones sulfatos [3].

- **Etapa III y IV:** son las *etapas de disolución del C_3A o consumo de etringita* y su característica principal es una concentración baja de sulfatos y una inestabilidad de la etringita. Para reestablecer el equilibrio, los compuestos formados deben restablecer el sulfato absorbido, con él y el C_3A remanente se forma el monosulfoaluminato. Es por la nueva disolución del C_3A , que hay un nuevo incremento en la curva de flujo calor [3].
- **Etapa V:** es la *etapa de desaceleración* y su característica es un consumo de la etringita para la formación de monosulfoaluminato [3]. En la curva de calor de la figura 2.5, este proceso se identifica con un pico menos pronunciado que las dos anteriores.

A pesar que el yeso se añade al cemento para servir como retardante, se conoce como contenido de yeso óptimo o teórico en el cemento al contenido donde se obtienen mejores resistencias mecánicas y una menor retracción en ciertas edades de la hidratación [4]. Los sulfatos contenidos en el yeso son conocido por tener un efecto retardante en la hidratación del C_3A , pero a su vez, un efecto acelerador en la hidratación de los silicatos. Por lo tanto, el contenido óptimo o teórico de yeso variará en función la composición de la mezcla.

En **ausencia de yeso** se produce un fraguado rápido causado por una gran formación de láminas hexagonales de aluminato cálcico hidratado. A este fenómeno se le conoce en inglés como *flash set* o fraguado instantáneo y se asocia a grandes desprendimientos de calor con resistencias mecánicas pobres [4]. Las reacciones químicas presentes en ausencia de yeso son las expuestas en la tabla 2.1, ecuación 2.3 y 2.4. Estas reacciones no son estables en el tiempo y se convierten en otro hidrato que se conoce como hidrogranate (ecuación 2.5, tabla 2.1). El hidrogranate por lo tanto, es el producto final de la reacción del aluminato tricálcico en ausencia de yeso.

2.2.3. Hidratación con acelerantes de fraguado

En este apartado, se muestra la variación en la hidratación al incorporar acelerantes de fraguado. Los acelerantes de fraguado tienen como función potenciar las reacciones químicas que producen el fraguado en la matriz.

La tabla 2.4 muestra los tipos de acelerantes de fraguado más comunes en el mercado y clasificados según su composición química. Además, se muestra las dosis de acelerante más comunes en porcentaje sobre el peso del cemento. Por último, el pH de cada uno de los tipos de acelerante.

Tabla 2.4 Tipos de acelerantes de fraguado [7,24,25]

Propiedades	Tipo de acelerante		
	Alcalino		Libre de álcali
	Base aluminato	Base silicato	Base sulfato de aluminio
Rango de dosis (%)*	3-6	12-15	4-7
pH	13-14	12-13	3

Los primeros acelerantes de fraguado en el mercado fueron los alcalinos, que están compuestos por aluminatos y silicatos de sodio o silicatos de potasio modificados [7]. La introducción al mercado de los acelerantes alcalinos con base aluminato hicieron obsoletos a los base silicato. Estos últimos presentaban un rápido fraguado, pero dan lugar a mezclas con una resistencia mecánica considerablemente más baja en comparación con mezclas equivalentes con otro tipo de acelerante [25]. Además, tienen un rango de aplicación más bajo y requieren de mayores dosis para lograr el mismo efecto que otros tipos de acelerante.

Por otro lado, los acelerantes alcalinos interactúan introduciendo una gran cantidad de iones $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ al medio para producir etringita, con el objetivo de generar una mayor resistencia mecánica inicial [23]. Sin embargo, la eficacia de este acelerante depende de la disponibilidad de iones sulfato y calcio en el medio.

Por último, los acelerantes libres de álcalis fueron el ultimo tipo de acelerante en salir al mercado. Tienen como objetivo reemplazar los acelerantes alcalinos al presentar un pH más bajo [23,25]. También incorpora iones Al^{3+} que al reaccionar con el OH^- forma $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (ecuación 2.8). Además, presentan la incorporación de sulfatos en su fórmula química, con el objetivo de lograr mejores resistencias a largo plazo en comparación con mezclas con acelerante alcalino [12].

Las posibles reacciones que generan el uso de acelerantes de fraguado se observan en la tabla 2.6, en donde las reacciones se generan por la inclusión de una fuente de aluminato adicional por medio de los acelerantes. Se puede observar que los productos de las reacciones dependen del contenido de iones sulfato en el medio.

Cuando hay sulfato suficiente se produce etringita como hidrato principal (ecuación 2.9). Sin embargo, al ir disminuyendo la dosis de sulfatos, el hidrato formado pasa a ser monosulfoaluminato (ecuación 2.10). Las demás opciones de reacción se producen en ausencia de iones sulfatos, el C-A-H (ecuación 2.11) e hidrogranate (ecuación 2.12) son ejemplos de ello. La ultima reacción probable (ecuación 2.12) se produce al utilizar acelerantes alcalinos, los cuales tienen una dosis de sodio en su composición. La presencia de sodio en el acelerante forma una fase conocida como fase U. Esta fase es una variación más soluble y menos densa del monosulfoaluminato [7,23,26].

Tabla 2.5 Posibles reacciones al utilizar acelerantes de fraguado [3]

Reacción	Ecuación
$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$	2.8
$2[Al(OH)_4]^- + 6Ca^{2+} + 4OH^- + 3SO_4^{2-} + 26H_2O \rightleftharpoons C_6A\bar{S}_3H_{32}$	2.9
$2[Al(OH)_4]^- + 4Ca^{2+} + 4OH^- + SO_4^{2-} + 6H_2O \rightleftharpoons C_4A\bar{S}H_{12}$	2.10
$2[Al(OH)_4]^- + 4Ca^{2+} + 6OH^- + 6H_2O \rightleftharpoons C_4AH_{13}$	2.11
$2[Al(OH)_4]^- + 2Ca^{2+} + 2OH^- + 3H_2O \rightleftharpoons C_2AH_8$	2.12
$1,8[Al(OH)_4]^- + 4Ca^{2+} + 5OH^- + 1,1SO_4^{2-} + Na^+ + 9,9H_2O \rightleftharpoons C_4A_{0,9}\bar{S}_{1,1}Na_{0,5}H_{12}$	2.13

De lo expuesto en la tabla 2.6, se deduce que el contenido de sulfatos condiciona el hidrato formado en la reacción de los aluminatos. En la hidratación del cemento Portland (tabla 2.3), el yeso es el que aporta el sulfato a la mezcla y se observó que las fases hidratadas del C₃A varían en función de él. La misma dinámica presentan las reacciones con los acelerantes de fraguado, donde el producto dependerá de la relación final Al⁺ / SO₄²⁻ de la mezcla. Si dicha relación es igual a 0,66 el hidrato formado será la etringita, si dicha relación es superior a 2 entonces el producto será el monosulfoaluminato. Entre 0,66 y 2 se presenta una mezcla de ambas fases aluminato.

La introducción de acelerantes también modifica la hidratación de los silicatos en dos periodos de la hidratación. El primero es durante la etapa 1 de la hidratación, allí el acelerante fomenta la disolución de la alita para buscar el equilibrio químico y con ello se consigue acortar el periodo de inducción [12]. La segunda modificación en la hidratación de los silicatos se da como consecuencia de la modificación en la hidratación de los aluminatos. El aluminato del acelerante favorece la nucleación del monosulfoaluminato en la partícula de cemento a tempranas edades [10,11,23]. Dicha fase de deposita reduciendo la solubilidad de la partícula y puede llegar a reducir la hidratación de la alita.

Este último efecto ha sido considerado indirectamente en varios estudios [10–12]. Los mismos han identificado que la nucleación del monosulfoaluminato es producto del rápido consumo de los sulfatos disponibles en la matriz durante la hidratación. Es por ello, que muchos autores [10–12] denominan la hidratación de dichas mezclas como “con insuficiencia de sulfatos”.

Algunos estudios han sugerido que las mezclas con aditivo acelerante también presenten este tipo de hidratación [3,12]. Se identificó por [12] que producto de la nucleación del monosulfoaluminato en la partícula de cemento, se obtuvieron grados de hidratación hasta un 6 % menores. Esto explicaría en parte la menor resistencia mecánica de una mezcla con aditivo acelerante en comparación con una mezcla sin él.

2.3. ATAQUE SULFATICO EXTERNO EN EL HORMIGON PROYECTADO

2.3.1. Definición

El ataque sulfático externo es un proceso complejo, en donde reacciones químicas, transporte iónico y degradación de la estructura interactúan entre sí. [27,28]. El origen de los iones sulfato clasifica el ataque sulfático entre interno o externo. El ataque sulfático interno (ASI) ocurre sin la necesidad de una fuente exterior de sulfatos y los responsables suelen ser áridos contaminados que se oxidan y generan productos expansivos [22]. El ataque sulfático externo (ASE) es el nombre que recibe una serie de reacciones químicas y físicas en la pasta de cemento causadas por una fuente externa de iones sulfato. Los ensayos y estudios de esta tesis se desarrollaron únicamente evaluando el ASE, por lo tanto, el apartado describirá exclusivamente este tipo.

El ASE es causado por iones sulfato que provienen de múltiples fuentes, siendo las aguas freáticas la principal de ellas. Otras fuentes adicionales pueden ser las aguas residuales y desechos de industria [29]. Además de las causas, el ASE tiene lugar si el ambiente en el que se desarrolla es una solución acuosa, que penetre por medio de la porosidad la matriz del hormigón. Por lo tanto, para que tenga lugar el ASE se deben cumplir tres condiciones: presencia de agua, ambiente externo rico en sulfatos y un hormigón permeable.

En la figura 2.4 se muestra la aproximación holística de [30], que identifica las condiciones de desarrollo del ASE. Cada círculo representa condiciones que por sí solas, no representan amenaza para el hormigón. El área sombreada, en la intersección de los tres círculos, corresponde a una situación de potencial riesgo asociado con un ASE.

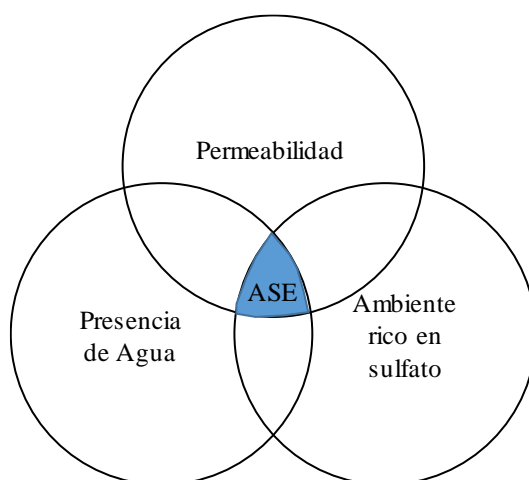


Figura 2.4 Diagrama ternario de las condicionantes del ASE (Modificado de [30])

Como se puede observar en la figura 2.4, el hormigón proyectado podría cumplir con las tres condiciones descritas en el diagrama ternario. En primer lugar, es una matriz permeable, producto de la aceleración del fraguado, de la introducción de aire comprimido y del rebote del árido. Además, la aplicación del hormigón proyectado es común en entornos húmedos, ya sea en condiciones subterráneas o expuesto al ambiente. La exposición a dichos entornos también se da desde el momento de la aplicación, es decir, cuando la matriz presenta más porosidad y la resistencia mecánica aún está en desarrollo.

Dentro de esos entornos puede presentarse que el hormigón proyectado haya sido utilizado en un ambiente agresivo y rico en sulfatos. Por ejemplo, un uso común es en condiciones subterráneas, donde muchos de los suelos contiene sulfatos en forma de yeso (típicamente 0,01 a 0,05 por ciento expresado en SO_4^{2-}), este monto es considerado inofensivo para el hormigón [4]. Mayores concentraciones de sulfatos en aguas subterráneas son debido a la presencia de sulfatos de magnesio, sodio y potasio. También no es poco común encontrar concentraciones perjudiciales de sulfatos en aguas industriales, agricultura o minería.

En los próximos apartados se describen de manera resumida los mecanismos que introducen cambios físicos y químicos que pueden conllevar a una degradación de la matriz de hormigón sometida al ASE. Luego se describen las variables que influyen en la intensidad del ASE y las repercusiones que podrían tener en el hormigón proyectado.

2.3.2. Mecanismo del ASE

Para entender la dinámica del ASE, primero se deben identificar las reacciones químicas presentes y las consecuencias físicas derivadas de ellas, tanto en la matriz cementante como en los otros componentes incorporados en la misma.

La figura 2.5 muestra el proceso del ASE en un diagrama de fases que inicia con la penetración de los sulfatos a la matriz. El proceso continua con las reacciones químicas en el ASE, dentro de ellas se encuentra la formación de yeso secundario a partir de la portlandita. También puede darse que el calcio para producir yeso secundario provenga de otras fases como el C-S-H. Posterior a las reacciones químicas se presentan primero el depósito de etringita secundaria en los poros, este depósito causa el llenado del poro. Al llenarse el poro, se da un proceso de expansión y posteriormente de fisuración.

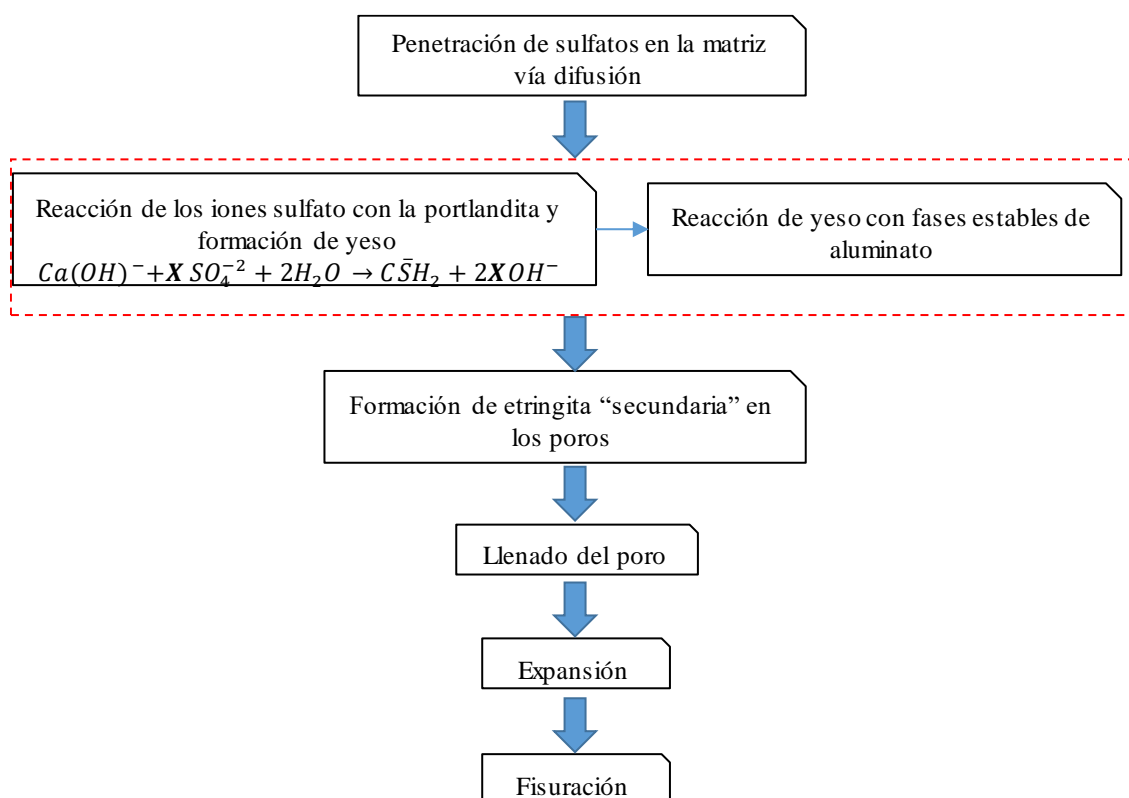


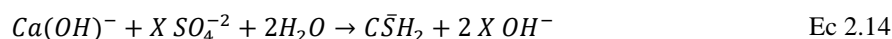
Figura 2.5 Diagrama de mecanismos físicos y químicos del ASE

Los iones sulfatos penetran la matriz del hormigón por medio de la porosidad. Estas sales pueden tener una serie de composiciones, sin embargo, las más comunes se encuentran en la tabla 2.6. Además, se presenta la solubilidad en agua de las sales, la cual es importante ya que determina la posibilidad de disolverse en un medio acuoso. Por último, se presenta el contenido máximo de sulfatos que se encontrarían en 1 litro de agua (a 20°C).

Tabla 2.6 Solubilidad de sales sulfáticas en agua a 20°C y concentración de sulfatos[18]

Forma de sulfato en el medio	Solubilidad (g/l)	[SO ₄ ⁻²] _{aq} (g/l)
K ₂ SO ₄	111	61,19
Na ₂ SO ₄	195	131,87
MgSO ₄	255	230,51
CaSO ₄	2,1	1,48

A partir del ingreso de los sulfatos a la matriz cementicia, se inician las reacciones químicas del ASE; donde la portlandita de la pasta reacciona con agua y con el ion sulfato (SO_4^{-2}), tal y como se muestra en la ecuación 2.14. Este último acompañado por un catión asociado (X en la ecuación 2.14).



El producto de esta reacción es el yeso secundario ($C\bar{S}H_2$) y un hidróxido del catión asociado al sulfato (XOH^-). Posterior a la ecuación 2.14, el yeso secundario ($C\bar{S}H_2$) reacciona con las fases aluminato, tal y como se muestra en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Potenciales reacciones de las fases aluminatos con el yeso secundario [27,28]

Fase inicial	Reacción	Ecuación
Aluminato tricálcico	$C_3A + 3 C\bar{S}H_2 + 26H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$	2.15
Aluminato tetracálcico	$C_4AH_{13} + 3 C\bar{S}H_2 + 14H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH$	2.16
Monosulfoaluminato	$C_4A\bar{S}H_{12} + 2 C\bar{S}H_2 + 16H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$	2.17
Hidrogranate	$C_3AH_6 + 3 C\bar{S}H_2 + 20 H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$	2.18

Una de las posibles reacciones para formar etringita secundaria es entre el yeso secundario y restos del C_3A que no formó etringita durante la hidratación (ecuación 2.15). Otra opción es la reacción del yeso con el aluminato tetracálcico (ecuación 2.16) o con el monosulfoaluminato (ecuación 2.17). Esta última reacción es la más común dentro del ASE, el monosulfoaluminato es el producto final de la hidratación de los aluminatos y por ende, está presente en mayor cantidad [28]. Por último, el yeso también puede reaccionar con el hidrogranate (ecuación 2.18), la cual es una fase común cuando hay presencia de poco contenido de yeso durante la hidratación.

Los cambios de fases también conllevan a cambios de volumen, consecuencia de la diferencia de volumen entre fases iniciales y las formadas. Si el volumen de la fase formada es mayor que el de la fase inicial se puede dar lugar a un fenómeno de expansión en la matriz. La ecuación 2.19 cuantifica dicho potencial expansivo de cada una de esas reacciones mediante el factor de expansión (F.E.).

$$\frac{\text{Volumen fase final} - \text{Volumen fase inicial}}{\text{Volumen fase inicial}} = F.E. \quad \text{Ec 2.19}$$

La expansión ocurre cuando el volumen del producto es mayor que el volumen del reactante ($F.E. > 0$). La tabla 2.8 muestra los factores expansivos de las reacciones de la tabla 2.7, los cuales se calcularon a partir de la ecuación 2.19

Tabla 2.8 Factores expansivos de las reacciones descritas en la tabla 2.7 (tomados de: [31])

Fase inicial	Factor expansivo	Ecuación
Aluminato tricálcico	1,31	2.15
Aluminato tetracálcico	0,48	2.16
Monosulfoaluminato	0,52	2.17
Hidrogranate	0,92	2.18

2.3.3. Factores que influyen en el ASE

Existen factores externos e internos que pueden afectar la velocidad y el resultado del ASE. Los factores externos son las condiciones de entorno, donde se incluyen los ciclos mojado-secado y las características del medio. Los factores internos son los que inciden en la mezcla y son modificables al variar alguno de los componentes del hormigón, entre este grupo se incluye el tipo de cemento, la permeabilidad y las adiciones.

Ciclos mojado-secado: es producto de acciones como el aumento y disminución del nivel freático o la acción del viento. Este factor tiene el potencial de aumentar la difusión de sulfatos, dado que estos ciclos combinan la acción de la difusión y la absorción capilar. Además, se ha identificado por [32] que la continua cristalización de los sulfatos afecta la integridad del hormigón.

Características del medio: su acción depende del catión asociado y concentración del sulfato en el medio. Los tipos más comunes en el ASE son el sulfato de sodio y el sulfato de magnesio. Este último puede implicar pérdidas significativas de resistencia por su reacción con la portlandita y el C-S-H, sin embargo, el sulfato de sodio genera mayores expansiones [18].

El tipo de cemento: el principal componente del cemento que interviene en el ASE es el C₃A. Por lo tanto, el contenido de C₃A en el cemento tiene una relación directa con el alcance del ASE. Se considera un contenido alto de C₃A cuando el peso de esta fase sobre el peso total del cemento es superior a un 5 % , según la normativa ASTM 150-2002 [27,33]. Dicha limitación se basa en restringir la disponibilidad de esta fase para reaccionar con los sulfatos provenientes del exterior, generando fases expansivas. Es por ello que la mayoría de normativas limita el contenido de C₃A.

Cabe destacar que ensayos recientes [34] hacen otro tipo de distinción a la normativa ASTM 150-2002 [33]. Donde se distingue que cementos con un contenido bajo de C₃A con menos de un 8 % sobre el peso total y contenido alto de C₃A como 10 %, sobre el peso total. Por lo tanto, es evidente que la distinción entre cementos con “bajo” o “alto” contenido de C₃A es variable y necesita aún clarificación [27].

Uno de los estudios [35] más relevantes acerca de la influencia del C₃A en el ASE es el que se muestra en la figura 2.6. En donde se utilizaron 4 diferentes porcentajes de C₃A en el clinker para evaluar su influencia en la expansión.

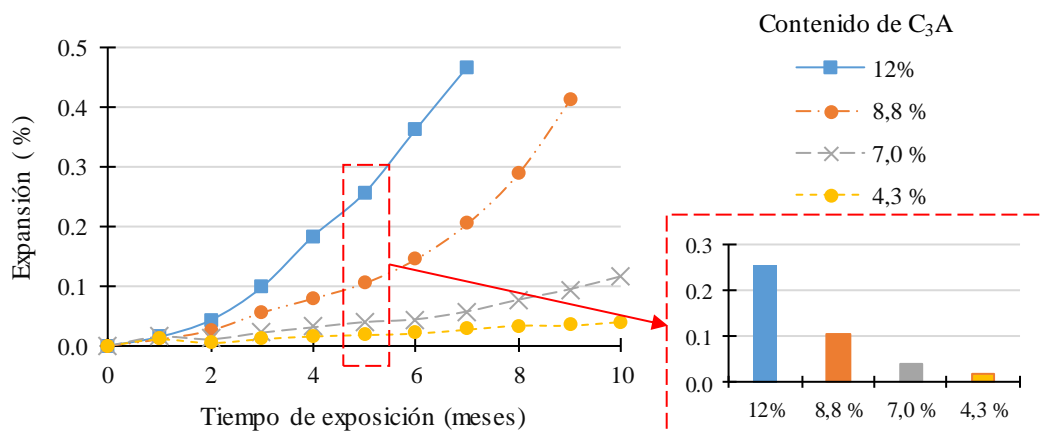


Figura 2.6 Expansión de morteros en función del contenido de C₃A en el cemento (modificado de [35])

Permeabilidad: una baja permeabilidad permite un mecanismo de protección ante la difusión de sustancias externas, entre ellas los sulfatos. También es uno de los factores fundamentales que condicionan la durabilidad del hormigón frente a gran parte de los procesos de degradación que puedan ocurrirle [27]. Para lograr una baja permeabilidad se pueden modificar una serie de factores como el contenido de cemento, la relación agua/cemento y someter el material a un curado adecuado. Entre estos factores el que más influye es la relación agua/cemento. De hecho, muchas normativas la limitan en hormigones expuestos a sulfatos [28,36]. La figura 2.7 muestra la variación de la expansión en función de la relación agua cemento.

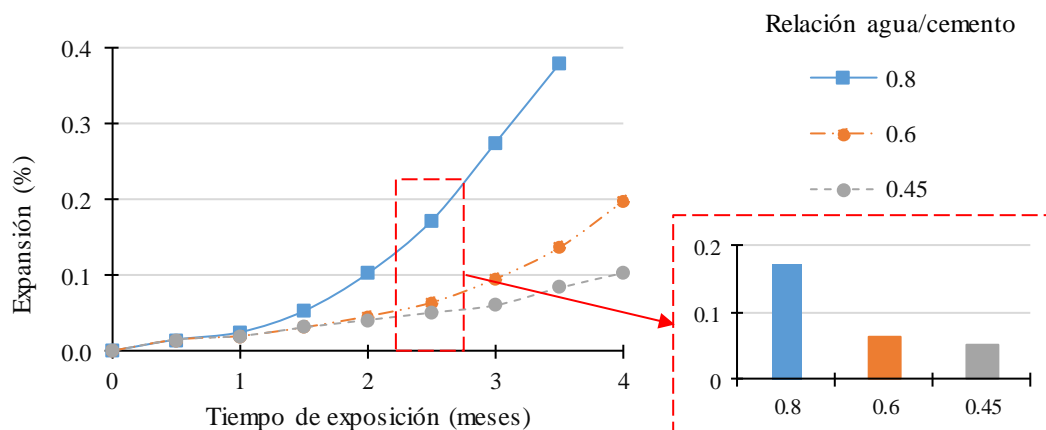


Figura 2.7 Expansión de morteros en función de la relación agua/cemento (modificado de [35])

A pesar que las normativas busquen siempre una baja permeabilidad para obtener un material durable ante el ASE. En los últimos años han surgido nuevos enfoques en el tema [31], donde se toman en cuenta nuevos conceptos para el análisis. Estos conceptos son: la distribución dentro de la matriz porosa de las fases secundarias y la presencia de una porosidad que amortigüe la formación secundaria de fases.

La figura 2.8 expone este nuevo enfoque en la porosidad, donde se muestra la durabilidad ante un ASE en función de la porosidad. En la curva se muestran dos características de la matriz en función de la porosidad, la permeabilidad y el amortiguamiento. Esta última se define como la capacidad que tiene la red de poros de ubicar las fases secundarias en los poros de mayor dimensión y con ello reducir el efecto de la entrada de iones sulfato en la matriz [31].

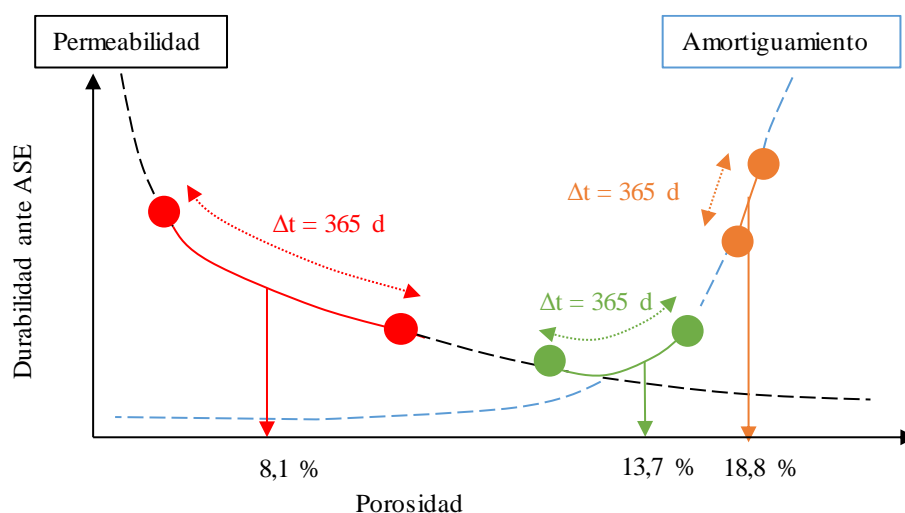


Figura 2.8 Expansión de morteros en función de la relación agua/cemento (modificado de [35])

Por ende, un material con baja porosidad alcanza una durabilidad más alta debido a la baja permeabilidad. Conforme la porosidad aumenta, la entrada de sulfatos aumenta y en consecuencia la durabilidad del material disminuye. En contraste, la curva de amortiguamiento muestra una tendencia opuesta a la permeabilidad. Conforme la porosidad disminuye, el amortiguamiento también y la precipitación de fases se da en los poros de mayor dimensión.

Adiciones: Se ha identificado que la utilización de humo de sílice, cenizas volantes y escoria contribuyen a aumentar la resistencia de la mezcla ante un ASE [4]. Esto viene dado por la menor permeabilidad que presentan los hormigones fabricados con adiciones en comparación con hormigones sin ellas. También hay que tomar en cuenta el efecto en la reducción de contenido de cemento al utilizar adiciones, con ello se reduce el contenido de fases aluminato presentes.

A pesar de los aparentes beneficios de las adiciones, se debe de tomar en cuenta el tipo de adición a utilizar. Una adición comúnmente utilizada en el hormigón son los acelerantes de fraguado. Los cuales incluyen dosis adicionales de aluminatos para reducir los tiempos de fraguado de la mezcla.

Como se mencionó anteriormente, el efecto de los acelerantes de fraguado en un ASE es un tema poco tratado en la literatura técnica, habiéndose identificado dos trabajos que tratan el tema [13,14]. El primero de ellos es del 2003 y evalúa el efecto en pastas de los acelerantes de fraguado en el ASE [13]. En dicho trabajo se utilizaron pastas como matriz de análisis, el acelerante se añadió y se mezcló manualmente. Las conclusiones obtenidas señalan que los daños en las probetas están controlados por la presencia de aluminatos y sulfatos en la mezcla. Además, identificó que el aumento de porosidad producto de la descalcificación del C-S-H contribuyó en la expansión de la probeta, dado que no se encontró relación entre el contenido de etringita y la expansión.

El segundo trabajo identificado se basa en la evaluación de una correlación entre la resistencia a un ASE en mezclas de hormigón proyectadas con pastas y morteros mezclados manualmente [14]. Este trabajo se realizó en el 2002 y tuvo como objetivo correlacionar ambos tipos de mezclados. Las conclusiones obtenidas señalaron que las pastas mezcladas manualmente tienen una relativa relación con las proyectadas. Sin embargo, se identificó también que no hay correlación entre las expansiones de los morteros mezclados manualmente y las del hormigón proyectado.

Ambos trabajos aportaron el inicio de un camino en la investigación del ASE en el hormigón proyectado. Sin embargo, se deben de destacar una serie de consideraciones importantes que generan interrogantes.

- **Edad de inicio de exposición:** la edad de inicio de exposición en ambos trabajos fue de 57 días. Contrario a lo que sucedería en obra, el hormigón proyectado estaría en contacto con el entorno agresivo desde su colocación. Por ende, tanto la porosidad, como las propiedades mecánicas pueden variar en gran medida.
- **Antigüedad de los ensayos:** ambos trabajos académicos se realizaron ya hace más de una década. Se destaca el uso de acelerantes libres de álcali en polvo y acuosos y el uso de acelerantes alcalinos con el potasio como estabilizante. Estos acelerantes no son tan utilizados hoy en día, por lo tanto, es necesario realizar un estudio con acelerantes actuales.
- **Matriz utilizada:** los ensayos realizados utilizando mezclados manuales difieren de la estructura de la matriz proyectada. El rebote del árido, la inclusión de acelerantes y aire comprimido son elementos que varían la estructura porosa y la resistencia mecánica. Además, en los resultados de [14], se identificó que los resultados obtenidos en pastas guardan relativa relación con los obtenidos en hormigón proyectado y morteros mezclados manualmente se encontró relación alguna.

- **Tipo de cemento:** la influencia del tipo de cemento en el efecto del ASE en el hormigón proyectado no se evaluó. En dichos estudios se utilizó un cemento con un contenido de C_3A de 9,1 % (sobre el peso total del cemento), este contenido es catalogado por la normativa ASTM [33] como muy alto. Por lo tanto, es probable que no se pueda distinguir entre si el causante de las expansiones es el cemento o bien el acelerante.

CAPÍTULO 3

COMPORTAMIENTO DE PASTAS Y MORTEROS PROYECTADOS

3.1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento mecánico del hormigón proyectado está estrechamente relacionado con fenómenos químicos que suceden al mezclar el acelerante con el cemento [7]. En consecuencia, es razonable desarrollar ensayos que complementen el aspecto químico con el mecánico ya que, con ello, se abren oportunidades para optimizar las propiedades mecánicas de las mezclas proyectadas.

Este capítulo tiene como objetivo principal caracterizar y evaluar la interacción a nivel físico, químico y mecánico de diferentes combinaciones de cemento con acelerante. El cumplimiento de dicho objetivo servirá para evaluar las muestras para los futuros estudios de influencia de contenido de sulfato en la matriz y durabilidad. Por lo tanto, se tendrán como objetivos específicos:

- Evaluar la compatibilidad de los acelerantes en el proceso normal de hidratación con diferentes tipos de cementos e identificar la relación de esta interacción con las propiedades mecánicas.

- Evaluar como el tipo de cemento influye en el comportamiento de mezclas proyectadas con acelerantes.

Para cumplir con los objetivos planteados, se ha realizado una amplia campaña experimental que involucra composiciones reales de cemento con diferentes relaciones aluminato de calcio/sulfato y estos a su vez, interactúan con diferentes tipos de acelerante con distintas relaciones aluminato/sulfato. Con esto, se pretende evaluar la compatibilidad cemento-acelerante y obtener conclusiones para mejorarla. Se han realizado ensayos para determinar la evolución de fases y las propiedades mecánicas, cuyos resultados fueron correlacionados.

Entre ellos se realizó la difracción de rayos X en pastas para identificar las fases que se forman en la matriz al agregar el acelerante. Se utilizaron morteros para desarrollar ensayos que caractericen la cinética de la reacción por medio de calorimetría. Los morteros también se utilizaron para evaluar las propiedades mecánicas a corto plazo con el ensayo de resistencia a la penetración y el hincado de clavo, a largo plazo con porosidad y resistencia a la compresión.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

La campaña experimental se desarrolló en el Laboratorio de Tecnología de Estructuras Luis Agulló en la Universidad Politécnica de Cataluña y en el Centro de Ciencia y Tecnología de Universidad de Barcelona (CCIT-UB). La ejecución de la campaña se realizó en dos escalas utilizando pastas mezcladas manualmente y morteros proyectados. La figura 3.1 muestra los ensayos realizados en ambos tipos de matrices.

Las pastas mezcladas manualmente se utilizaron en pequeñas cantidades (2,5 g) para conocer las fases que se forman en la matriz al agregar el acelerante por medio de difracción de rayos X en continuo. La incorporación de árido se omitió debido a que podría añadir reacciones secundarias indeseadas. Para futuras referencias, todas las pastas ensayadas en este capítulo van a ser nombradas como “*pastas manuales*”.

Los morteros se proyectaron para evaluar la cinética y las propiedades mecánicas. El objetivo de realizar los ensayos en mortero proyectado fue caracterizar las propiedades a una escala más cercana al hormigón proyectado. Es por ello que, para futuras referencias, en este capítulo las mezclas con mortero serán nombradas como “*morteros proyectados*”.

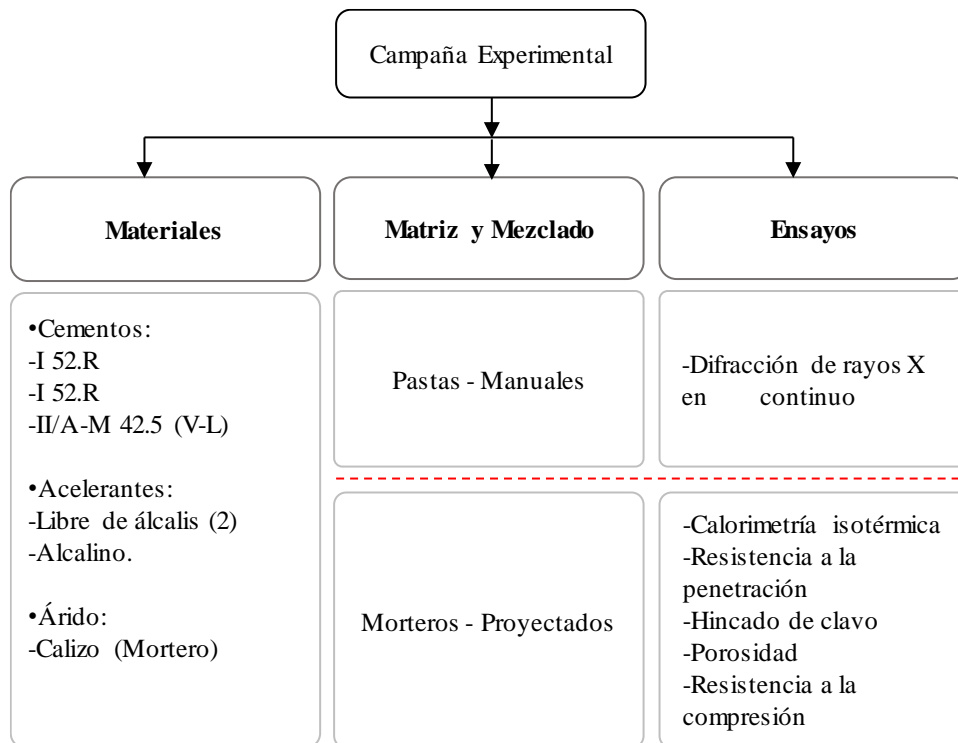


Figura 3.1 Esquema de la campaña experimental

3.2.1. Materiales

Los materiales seleccionados en este estudio presentan características representativas y equivalentes al hormigón proyectado. Dentro de los materiales se incluyen cemento, agua, superplastificantes, árido y acelerantes. Todos los materiales han sido cuidadosamente almacenados dentro de una cámara climática para evitar la introducción de variables como la temperatura y humedad. Por ello, la cámara climática se mantuvo a una temperatura (20 ± 2 °C) y humedad controlada (55 ± 5 %).

Cementos

En este estudio se han utilizado tres tipos de cementos, dos de ellos son cementos Tipo I 52.5R (de diferente origen) y uno es tipo II 42.5/A-M (V-L). Los cementos han sido seleccionados debido a su tipología de composición en la relación C_3A /Yeso y a su uso comercial.

La relación C_3A /Yeso determina el comportamiento de las reacciones de hidratación, que influyen directamente en las propiedades mecánicas de una matriz acelerada. Debido a la importancia de este parámetro, la nomenclatura seleccionada para los cementos identifica la composición química: “*Tipo de cemento_Relación C_3A /Yeso*”.

El cemento tipo I 52.5 R es utilizado en España, Asia y América y el tipo II/A-M 42.5 R (V-L) es comúnmente utilizado en países de Europa del Norte [7]. La tabla 3.1 resume el origen, cantera, tipo y adiciones de los cementos seleccionados.

Tabla 3.1 Tipos de cemento seleccionados

Origen	Cantera	Tipo	Nomenclatura	Adiciones
Portugal	-	I 52.5R	CI_0.43	-
España	León	I 52.5R	CI_0.56	-
	País Vasco	II/A-M 42.5 (V-L)	CII_1.11	Cenizas Volantes +Filler

La tabla 3.2 muestra la composición mineralógica obtenida mediante la difracción de rayos X y análisis de los resultados por refinamiento Rietveld. Esta tabla aporta los resultados según las fases conocidas del cemento y el contenido de yeso en sus distintas formas. El contenido de yeso es importante para cuantificar el aporte de iones sulfato al total de la mezcla.

Tabla 3.2 Composición mineralógica de cementos mediante el uso de difracción de rayos X

Compuesto	CI_0.43	CI_0.56	CII_1.11	Compuesto	CI_0.43	CI_0.56	CII_1.11
C ₃ S	61,8	63,0	50,8	CaMg(CO ₃) ₂	0,8	1,0	0,0
C ₂ S	7,5	7,2	10,4	CaSO ₄ ·2H ₂ O	4,3	1,2	1,5
C ₃ A _c	1,7	3,3	4,1	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	4,3	4,4	3,1
C ₃ A _o	0,6	0,5	1,7	CaSO ₄	0,0	1,8	1,2
C ₄ AF	12,1	12,7	9,9	K ₂ SO ₄	0,3	0,6	0,5
CaO	0,4	0,1	0,2	Na ₂ SO ₄	0,0	0,0	0,0
Ca(OH) ₂	0,2	0,3	0,3	K ₃ Na(SO ₄) ₂	0,0	0,7	0,3
CaCO ₃	6,0	2,3	13,6	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	0,0	0,0	2,4
MgO	0,0	0,8	0,0	Total	100,0	99,9	100,0

La tabla 3.3 muestra la composición química obtenida mediante fluorescencia de rayos X. Este ensayo se añade como complemento a la difracción de rayos X, con el fin de poder cuantificar en su totalidad los elementos que componen los cementos en estudio.

Tabla 3.3 Composición química de cementos según los resultados de fluorescencia de rayos X

Compuesto	CI_0.43	CI_0.56	CII_1.11	Compuesto	CI_0.43	CI_0.56	CII_1.11
CaO	62,5	60,6	57,5	K ₂ O	1,2	1,0	1,2
SiO ₂	19,6	19,0	21,0	Na ₂ O	0,1	0,3	0,3
Al ₂ O ₃	4,6	4,9	6,6	TiO ₂	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	3,6	3,3	3,7	Com. Minoritarios	6,4	8,4	8,0
MgO	1,6	2,2	1,4	Total	100,0	99,9	100,0

Adicional a la información anterior, la tabla 3.4 presenta el contenido de elementos en el cemento vía espectrometría de plasma (ICP). De esta forma, se obtiene la composición de los elementos en estado puro, es decir, sin que estén ligados a una de las fases del cemento. De esta manera, se puede evaluar la disponibilidad que tendrán los mismos una vez que inicie el proceso de hidratación. Además, esta tabla indica la superficie específica de las partículas de cada uno de los cementos.

Tabla 3.4 Superficie específica y contenido de elementos en los cementos

Propiedad	CI_0.43	CI_0.56	CH_1.11
Superficie Especifica (m ² /g)	1,20	1,42	1,40
Contenido de Al ¹	2,50	2,64	3,42
Contenido de S ¹	1,22	1,26	1,14
Contenido de Ca ¹	45,19	44,22	40,58
Contenido de Na ¹	0,10	0,21	0,18
Contenido de K ¹	0,92	0,76	0,88
Relación Al/S	2,04	2,09	3,00

¹ Cuantificado vía ICP

Agua y Superplastificante.

Se utilizó un agua destilada y no de grifo, con el objetivo de evitar la introducción de iones externos que puedan intervenir en la interacción del cemento-acelerante. Por otro lado, se ha utilizado un aditivo superplastificante basado en una solución de policarboxilato (34% contenido de sólidos), para garantizar una reología adecuada de la mezcla. En condiciones de obra, este tipo de superplastificante garantiza la trabajabilidad de la mezcla y se empleó en condiciones de laboratorio por [3,7].

Árido

El árido utilizado era de origen calizo y de un tamaño que varía entre 0 y 1,25 mm. El tamaño de árido se limitó al tipo de equipo utilizado para la proyección. El árido, posee una masa específica de 2,32 g/cm³ y una absorción igual a 5,46 %. El tipo calizo se seleccionó dado que es el árido que provee la reología más adecuada para la proyección [3]. Por otro lado, el uso de este árido responde a que tal y como se ha dicho, se pretende utilizar materiales de uso frecuente en obra y este árido responde a ese criterio.

En la tabla 3.5 se muestra la curva granulométrica del árido. En ella se observa que el contenido de finos de la arena (pasa por el 200 de 0.125 mm de apertura) es de un 9.13 %. A partir de este contenido de finos del árido, se adecuó el contenido de agua en la mezcla.

Tabla 3.5 Distribución granulométrica del árido

Distribución granulométrica										
Apertura del tamiz (mm)	1,25	1,00	0,63	0,50	0,40	0,32	0,25	0,16	0,13	0,06
Cantidad acumulada (%)	0,00	8,07	27,76	36,52	44,42	54,41	62,40	77,19	90,87	99,03

Acelerantes

Para las mezclas se utilizaron 3 acelerantes distintos. Dos de ellos son del tipo libres de álcali (AF) que consisten en una solución de sulfato e hidróxido de aluminio de distintas relaciones Al_2O_3/SO_4^{-2} y distinto contenido de sólidos. El otro acelerante es del tipo alcalino (AR) y se compone de una solución acuosa de aluminato de sodio. En la tabla 3.6 se observan las propiedades químicas de dichos acelerantes.

Tabla 3.6 Composición de los acelerantes

Características (m mol/g acelerante)	AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80
Contenido de Sólidos	55,00	68,50	61,90
Dosis (% sobre la masa del cemento)	7	5	3
Al_2O_3 contenido (%) ¹	11,57	12,23	16,50
SO_4^{2-} contenido (%)	29,10	29,00	-
Na_2O contenido (%)	-	-	19,50
pH at 20°C	2,70	2,20	12,50
Al_2O_3/ SO_4^{2-} ratio molar	0,40	0,42	-
Al_2O_3 / Na_2O ratio molar	-	-	0,80

¹ Al_2O_3 corresponde Al^{3+} y $[Al(OH)_4]^-$ en libre de álcali y en los acelerantes alcalinos, respectivamente

Cabe destacar la variación en los contenidos de aluminatos que presentan los dos tipos de acelerantes libres de álcali. La variación en el contenido de aluminatos tiene como consecuencia una relación molar Al_2O_3/ SO_4^{2-} distinta, dicha relación se utilizará para analizar los resultados obtenidos en este capítulo. Debido a la importancia de la relación Al_2O_3/SO_4^{2-} en la generación de fases, la nomenclatura seleccionada para los acelerantes libres de álcalis identifica la composición química: “*Tipo de acelerante_Relación Al_2O_3/SO_4^{2-}* ”. En el acelerante alcalino, al no contener sulfatos, la nomenclatura seleccionada para el acelerante identifica “*Tipo de acelerante_Relación Al_2O_3/Na_2O* ”

3.2.2. Composición de mezclas

La composición de las mezclas utilizadas en este capítulo, varían en función de la matriz. En este apartado se inicia con la explicación de las pastas mezcladas manualmente: superplastificante, relación agua/cemento y acelerante, en ese orden. Luego se continúa con la explicación de la composición de las mezclas de mortero para proyección, donde se incluye la proporción árido/cemento.

En las pastas mezcladas manualmente, el contenido de superplastificante es del 1% según contenido de cemento (scc), dicho valor fue aportado como recomendación del fabricante [7].

La relación agua/cemento (a/c) es de 0,32. Esta relación permitió una reología óptima para la proyección de pastas. Por lo tanto, se mantiene la misma relación para las pastas mezcladas manualmente. Normalmente, la relación a/c en obra es igual a 0,45 [3,7], sin embargo esta relación fue imposible de utilizar debido a los requerimientos del equipo de proyección. Además, al ser una matriz tipo pasta, la relación a/c de 0,45 comprometería el fraguado y una adherencia estable de la mezcla en los paneles.

La dosis óptima de acelerante se determinó mediante el ensayo de pastas mezcladas manualmente, desarrollado por [37]. Dicha metodología consiste en garantizar similares periodos de fraguado para las mezclas. Se identificó la mezcla con la dosis óptima del acelerante a la que presentó un tiempo de inicio de fraguado menor a 2 min y un final de fraguado menor a 5 min. La dosis óptima sobre el contenido de cemento para el acelerante AF_0.40 es de 7%, AF_0.42 de 5 % y de AR_0.80 de 3 %.

En morteros proyectados, al igual que en pastas, el contenido de superplastificante es del 1% scc, dicho valor fue aportado como recomendación del fabricante [7].

La relación a/c para morteros es de 0,51. Esta relación varía de la relación 0,45 que normalmente se utiliza en proyecciones de hormigón mediante la vía húmeda [7]. La relación a/c tuvo que ser ajustada debido al árido utilizado, el cual presenta una alta cantidad de finos (tabla 3.5). Por lo tanto, la relación a/c se varió hasta obtener una reología adecuada para garantizar el bombeo de la mezcla y la adherencia en los paneles.

La modificación de la relación a/c entre pastas y morteros afecta la cinética de la reacción, sin embargo, los resultados se presentan y evalúan de manera comparativa entre sí. Es decir, la evaluación se basa en la comparación entre acelerantes y tipos de cemento. Para cumplir con este objetivo, la variación de la relación a/c no supone la introducción de otra variable.

La relación árido/cemento en morteros es de 1,7. Este valor se ajustó hasta obtener una mezcla cuya reología le permitiera ser proyectado. Para futuras referencias, la mezcla de mortero sin acelerante se denomina como “*mezcla de mortero base*”. Las dosis de acelerante en morteros, siguen la misma proporción que la establecida en pastas. Por lo tanto, dados los componentes de las mezclas, la composición química de cada una en términos de iones se presenta en la tabla 3.7 y ha sido calculada mediante el método de [16].

Tabla 3.7 Composición iónica de las mezclas (mmol/g_{cem})

Mezcla	Total SO ₄ ⁻² del cemento ¹	Al en el acelerante ²	SO ₄ ⁻² en acelerante	Etringita formada ³	SO ₄ ⁻² consumido en la formación de AFt	SO ₄ ⁻² sobrante	Relación C ₃ A /SO ₃ final ⁴
CI_0.43	AF_0.40	0,524	0,079	0,212	0,040	0,119	0,366
	AF_0.42	0,524	0,120	0,151	0,060	0,180	0,456
	AR_0.80	0,524	0,097	-	0,049	0,146	0,597
CI_0.56	AF_0.40	0,485	0,079	0,212	0,040	0,119	0,474
	AF_0.42	0,485	0,120	0,151	0,060	0,180	0,601
	AR_0.80	0,485	0,097	-	0,049	0,146	0,808
CII_1.11	AF_0.40	0,374	0,079	0,212	0,040	0,119	0,892
	AF_0.42	0,374	0,120	0,151	0,060	0,180	1,207
	AR_0.80	0,374	0,097	-	0,049	0,146	1,828

¹ El sulfato contabilizado corresponde solo a las fases de sulfato de calcio: Anhidrita, hemidrita y dihidratado.

² Corresponde a Al³⁺ y [Al (OH)₄] en libre de álcalis y alcalinos, respectivamente. En (mmol/g_{ace})

³ Fase formada por el acelerante.

⁴ Cálculo de C₃A a partir de ecuaciones de Bogue.

Una relación C₃A/SO₃ posterior a la reacción del acelerante, cuyo valor sea superior a 0,33, indica que no hay suficiente cantidad de sulfatos para la formación de etringita a partir del C₃A del cemento. A partir de esta forma de cálculo se identifica que ninguna de las mezclas en estudio tiene una adecuada dosis de sulfato.

3.2.3. Procedimiento de Mezclado

Pastas Manuales

El procedimiento consiste en pre-mezclar el agua y el superplastificante, que se añade al cemento y se homogeniza con un mezclador tipo vortex durante 45 segundos. La mezcla se deja 1 hora en reposo y posteriormente se añade el acelerante y se mezcla manualmente con una espátula, de acuerdo a lo establecido por [23]. El mezclado del acelerante se realizó manualmente debido a las pequeñas cantidades que se analizaron en el ensayo de difracción de rayos X en continuo, el cual fue el único que se realizó con mezclas manuales.

Morteros Proyectados

El procedimiento de mezclado de la mezcla de mortero base se realizó en una mezcladora planetaria tipo 65/2 K-3 utilizando contenedores de 65 l. La rotación de las aspas y la velocidad planetaria fueron de 150 y 40 rpm, respectivamente. El cemento y el agua se mezclaron primero durante 4 min. El superplastificante se añadió y homogenizó por 4 min adicionales. Luego el árido se añadió y se mezcló durante 5 min más.

La mezcla de mortero base se mantuvo reposando durante 1 hora en temperatura (20 °C) y humedad controlada (90 %). Transcurrido ese periodo, se realizó la proyección de la mezcla de mortero base con el acelerante. Ese procedimiento buscó reproducir el tiempo que transcurre durante mezclado, transporte a la obra y proyección. El tiempo de espera también representó una ventaja de análisis, debido a que permitió aislar el pico de flujo calor de la mezcla de cemento y agua del pico de flujo calor que se generó entre la mezcla de mortero base y el acelerante.

El procedimiento de proyección se llevó a cabo dentro de una cámara con una temperatura controlada a 20 °C y una humedad relativa de 90 % (Figura 3.2.a). Dentro de la cámara, el material se proyectó en un conjunto de artesas metálicas. Los paneles metálicos tuvieron una dimensión que sigue el formato de [38] y se presenta en la figura 3.2.b. La posición de los paneles fue de 45 ° con el nivel del suelo.

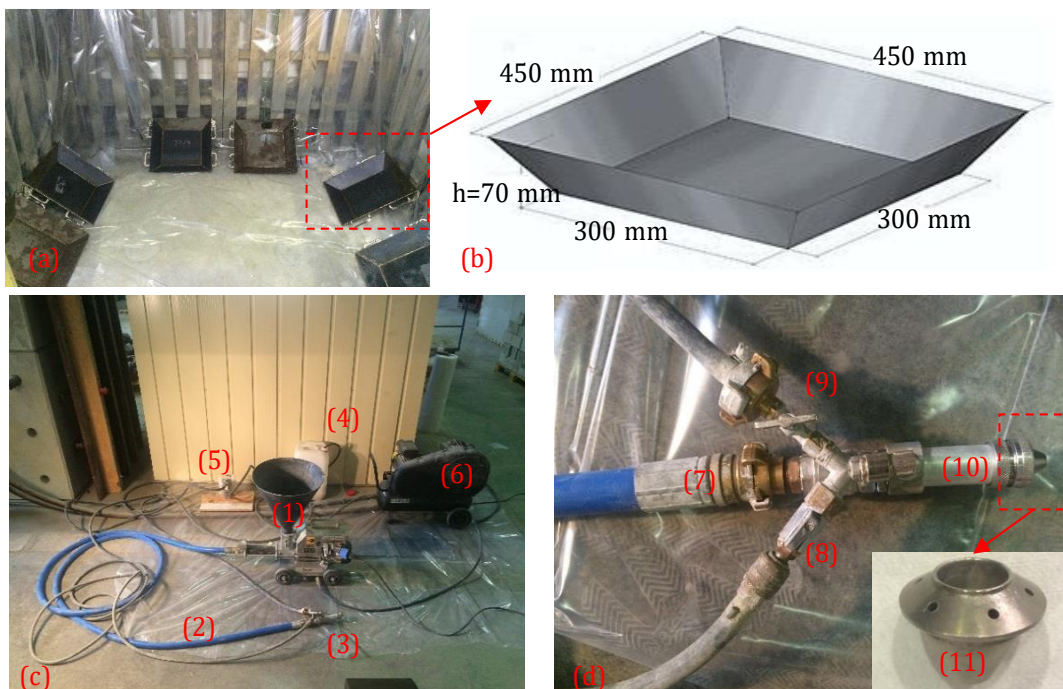


Figura 3.2 (a) Ubicación y (b) dimensiones de los paneles metálicos junto al (c) equipo de proyectado y (d) pistola de proyección

Para determinar la resistencia a la penetración se emplearon paneles rectangulares de madera con medidas de 300 mm x 300 mm x 70 mm. Debido al posible efecto de laminación en los bordes del panel, el área cercana a los bordes (50 mm) no se utilizó para los ensayos. Estos paneles se tuvieron que emplear debido a limitaciones en el espacio del equipo que efectúa el ensayo.

El equipo con el que se proyectó el mortero (Fig 3.2.c), corresponde a una versión a escala reducida del sistema de hormigón proyectado usado en trabajos previos [7]. El equipo de proyección está formado por una bomba tipo UP-Pictor de tornillo helicoidal que opera con una presión de 600 kPa y un compresor de 2,23 kW. Este equipo aseguró un flujo constante de material y eliminó el efecto de pulsación.

La bomba UP-Pictor impulsó la mezcla de mortero base (Figura 3.2.c ítem #1) y la transportó a través de una manguera (Figura 3.2.c ítem #2) hasta la pistola de proyección (Figura 3.2.c ítem #3). Por otro lado, el acelerante (Figura 3.2.c ítem #4) se dosificó mediante una bomba tipo diafragma con aire comprimido (Figura 3.2.c ítem #5) conectada a otro compresor (Figura 3.2.c ítem #6). El flujo de acelerante se calculó basándose en mediciones del caudal de salida de la mezcla de mortero base.

La figura 3.2.d muestra en detalle la pistola del equipo de proyección. Esta pistola tiene tres entradas por donde ingresan la mezcla de mortero base (figura 3.2.d ítem #7), el aire comprimido (figura 3.2.d ítem #8) y el acelerante (figura 3.2.d ítem #9). El acelerante y el aire comprimido se mezclan previamente en una pequeña cámara (figura 3.2.d ítem #10). La boquilla (figura 3.2.d ítem #11) tiene una forma cónica y en su base tiene 6 agujeros de 2 mm de diámetro por donde sale el acelerante y el aire comprimido para mezclarse con la mezcla de mortero base.

3.2.4. Ensayos realizados

A continuación, en la tabla 3.8, se presenta la descripción detallada de todos los ensayos realizados. Para la evaluación de la edad de cada uno de los ensayos, el tiempo 0 h coincide con la inclusión del acelerante en la mezcla. Debido a problemas durante la proyección, la mezcla CI_0.43_AR_0.80 se evaluó solo para difracción de rayos X en continuo, omitiéndose la misma en los resultados obtenidos en morteros proyectados.

Tabla 3.8 Ensayos realizados con las mezclas

Caracterización	Ensayo	Edad	Matriz	Espécimen	Ref.
Química	DRX en continuo	0-48 h	Pasta manual	Pasta fresca	[23]
	Calorimetría isotérmica	0-24 h	Mortero proyectado	Mortero fresco	[23]
Mecánica	Resistencia a la penetración	15 min-2 h cada 15 min	Mortero proyectado	Paneles proyectados	[39]
	Hincado de clavo	4,6,12 h	Mortero proyectado	Paneles proyectados	[40]
	Porosidad	7,28,98 días	Mortero proyectado	Testigos extraídos	[41]
	Resistencia a la compresión	1,3,7,28,98 días	Mortero proyectado	Testigos extraídos	[42]

Difracción de rayos X en continuo

La difracción de Rayos X (DRX) en continuo se realizó con el objetivo de identificar las fases cristalinas formadas producto de la interacción del cemento con el acelerante. Este ensayo se realizó en las instalaciones de la Universidad de Barcelona y se utilizó el difractómetro para polvos PANalytical X'pert PRO MPD θ/θ , con una reflexión de geometría Bragg-Brentano, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) filtrada por Ni y un detector PIXcel (longitud activa de 3.347°), operando a 40 kV y 45 mA. Los portamuestras (Figura 3.3) que se utilizaron son de forma cilíndrica, con un diámetro de 32 mm y una profundidad de 3 mm.

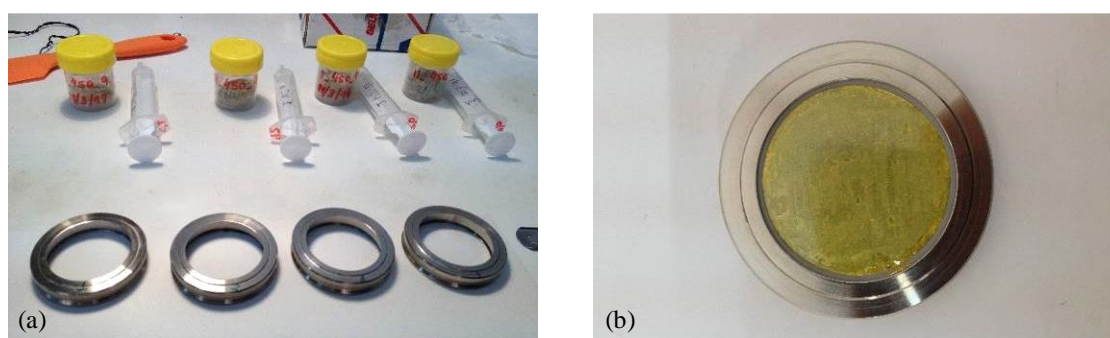


Figura 3.3 (a) Material de mezcla y (b) Muestras listas para ensayo

Bajo esas condiciones, cada difractograma se toma en aproximadamente 200 s. El primer diagrama fue obtenido a los 5 min después de añadir el acelerante y después a cada 15 min durante 48 h. Para evitar el secado de la pasta, los porta muestras fueron recubiertos con un Kapton® film de $7.5 \mu\text{m}$ de espesor. El procedimiento de mezclado sigue lo indicado para el tipo de mezcla pasta.

Los resultados se han analizados de forma semi cuantitativa, con el método Rietveld, por medio del software X'pert high score plus®. Los modelos de estructuras utilizadas para la cuantificación se muestran en la tabla 3.9.

Para cuantificar la fase amorfa de la muestra se añadió como patrón interno el rutilo al 20 % sobre el peso del cemento. La cuantificación de la fase amorfa tiene como objetivo la cuantificación indirecta del C-S-H. La fase C-S-H no puede ser detectada mediante este ensayo de manera directa debido a su baja cristalinidad [23]. Sin embargo, es posible una cuantificación indirecta de la fase C-S-H, dado que su precipitación ocurre al mismo tiempo que la portlandita. Por lo tanto, se asume que el amorfo creado en esta fase es en la forma del C-S-H.

Tabla 3.9 Referencia de las diferentes estructuras de las fases utilizadas en el análisis Rietveld

Fase	Formula	Sist.Cristalino	CódigosPDF	ICSD	Ref
Alita	Ca_3SiO_5	Monoclínico	01-070-8632	94742	[43]
Belita	Ca_3SiO_4	Monoclínico	01-083-0460	79550	[44]
Aluminato Cálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Cubico	00-038-1429	1841	[45]
Ferrita	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	Ortorrómbico	01-071-0667	9197	[46]
Sulfato cálcico dihidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	00-033-0311	151692	[47]
Calcita	CaCO_3	Romboedro	01-083-0577	79673	[48]
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Romboedro	01-072-0156	15741	[49]
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	00-041-1451	155395	[50]
Monosulfoaluminato	$\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Romboedro	--	24461	[51]
Hemicarboaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{OH} \cdot 0.5\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Romboedro	00-041-0221	263124	[52]
Monocarboaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Triclínico	01-087-0493	59327	[53]
Thenardita	Na_2SO_4	Ortorrómbico	01-070-1541	2895	[54]
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Romboedro	01-075-1761	31335	[55]
Cuarzo	SiO_2	Hexagonal	01-083-2465	200721	[56]
Rutilo	TiO_2	Tetragonal	01-089-4202	44881	[57]

Calorimetría Isotérmica

La calorimetría isotérmica se realizó con el objetivo de analizar la cinética de la hidratación de morteros proyectados. Se utilizó el calorímetro isotérmico tipo I-cal 4000 a 20°C que se muestra en la figura 3.4. El equipo y ubicación se muestran en la figura 3.4. La muestra (de 15 g aproximadamente) se proyectó en los recipientes que se introdujeron inmediatamente en el calorímetro.



Figura 3.4 (a) Calorímetro iCal-4000 y (b) ubicación del equipo al costado de la cámara climática.

Resistencia a la Penetración

El ensayo de resistencia a la penetración se muestra en la figura 3.5 y se realizó con el objetivo de determinar las propiedades mecánicas en las primeras horas de hidratación. El periodo de evaluación inicia a los 15 min y concluye a las 2 h de hidratación (con intervalos de medición cada 15 min). Para obtener cada determinación se realizan 5 penetraciones de la aguja (figura 3.5) en la muestra de mortero. En cada penetración se introduce la aguja con una velocidad constante de 60 mm/min en la matriz, hasta que se alcanza una penetración de 25 mm.



Figura 3.5 Ensayo de resistencia a la penetración

El resultado de resistencia a la penetración se calcula con la carga a los 25 mm de penetración entre el área seccional de la aguja. El tiempo de inicio y final se da cuando la resistencia a la penetración alcanza los valores de 3,5 MPa y 27,6 MPa, respectivamente. Dichos valores son los sugeridos por [39].

Hincado de clavo

El ensayo de hincado de clavo tiene como objetivo medir la resistencia a compresión de manera indirecta a las 4, 6 y 12 h luego de la incorporación del acelerante. Los resultados se relacionan con el pico de generación de calor producto de la hidratación de la alita.

En el estudio se utilizó el equipo Windsor ® que dispara un clavo a fuerza constante y se mide la penetración del clavo en la matriz, tal y como se muestran en la figura 3.6. Dicha penetración se relaciona indirectamente con la resistencia a la compresión.

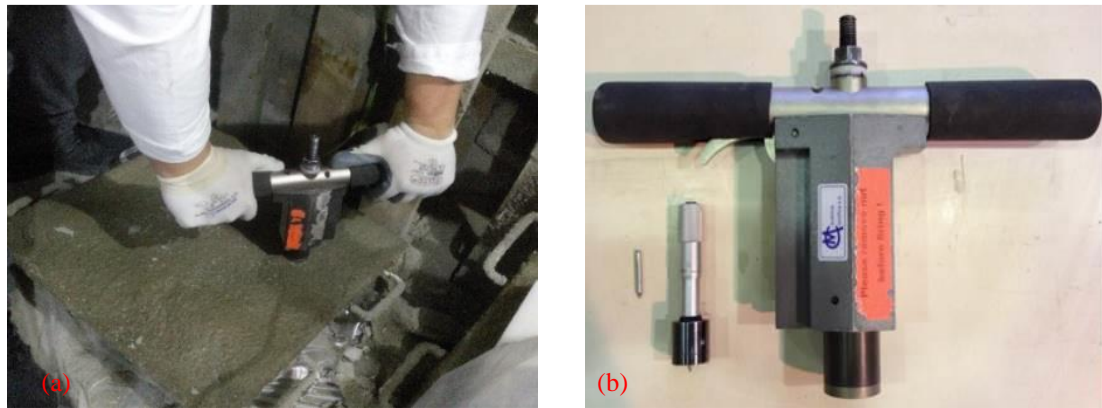


Figura 3.6 (a) Ejecución y (b) equipo del ensayo de hincado de clavo

Porosidad

Este ensayo tiene como objetivo cuantificar la porosidad de las mezclas y relacionarla con la resistencia mecánica. La medición se realizó en testigos con edades de 7, 28 y 98 días. Para cada determinación se utilizaron 3 testigos de 25 mm de diámetro y 50 mm de altura, extraídos con una broca para obtención de microtestigos.

Resistencia a la compresión

Este ensayo se muestra en la figura 3.7 y se realiza con el objetivo de analizar la resistencia a compresión de las mezclas proyectadas con una edad de 1, 3, 7, 28 y 98 días. Para cada determinación se utilizaron 6 testigos extraídos de la misma manera que se realizó con los testigos de porosidad. Por lo tanto, las dimensiones son las mismas en los testigos ensayados para resistencia a la compresión y los testigos ensayados en porosidad.

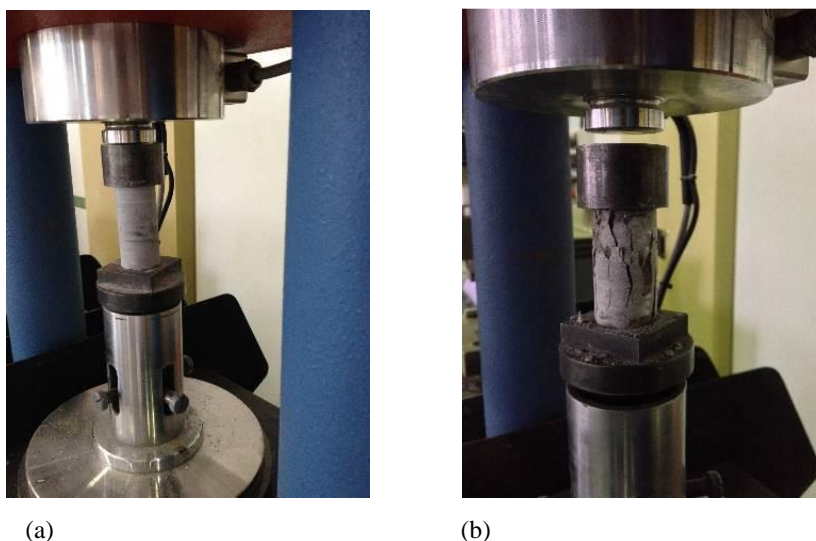


Figura 3.7 Ensayo de resistencia a la compresión

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección muestra los resultados obtenidos durante la campaña experimental. Se inicia con el ensayo de difracción de rayos X en continuo en pastas mezcladas manualmente. Luego se continúa con los apartados correspondientes a morteros proyectados. En estos últimos se incluyen la calorimetría isotérmica, la resistencia a la penetración, el hincado de clavo, la porosidad y la resistencia a la compresión.

3.3.1. Difracción de Rayos X en continuo

La cuantificación de fases en las primeras 48 horas en pastas manuales se muestran en este apartado. Para simplificar los resultados, se han omitido las fases cuyas velocidades de reacción es lenta y no discriminarían lo referente a la interacción entre cemento y acelerante (Belita y Ferrita). Se omitió el yeso de los resultados debido a que todas las mezclas carecían de él a partir del primer punto de evaluación. Para facilitar la descripción de los resultados, se inicia la presentación de ellos con el proceso de hidratación de los aluminatos y luego con el de los silicatos.

La figura 3.8 muestra los resultados de la hidratación de las fases etringita y fase AFm en función del tiempo. En la figura 3.8.a, se observa que en el primer punto ($t = 0,1$ h) el porcentaje de etringita formado es similar entre las mezclas con el mismo tipo de cemento. A las 4 h de hidratación, los acelerantes libres de álcali presentan en promedio un 1,25 veces más contenido de etringita que los acelerantes alcalinos. Entre las 4-8 h de hidratación se observa un valor máximo de etringita en todas las mezclas, a partir de dicho punto el contenido de etringita disminuye.

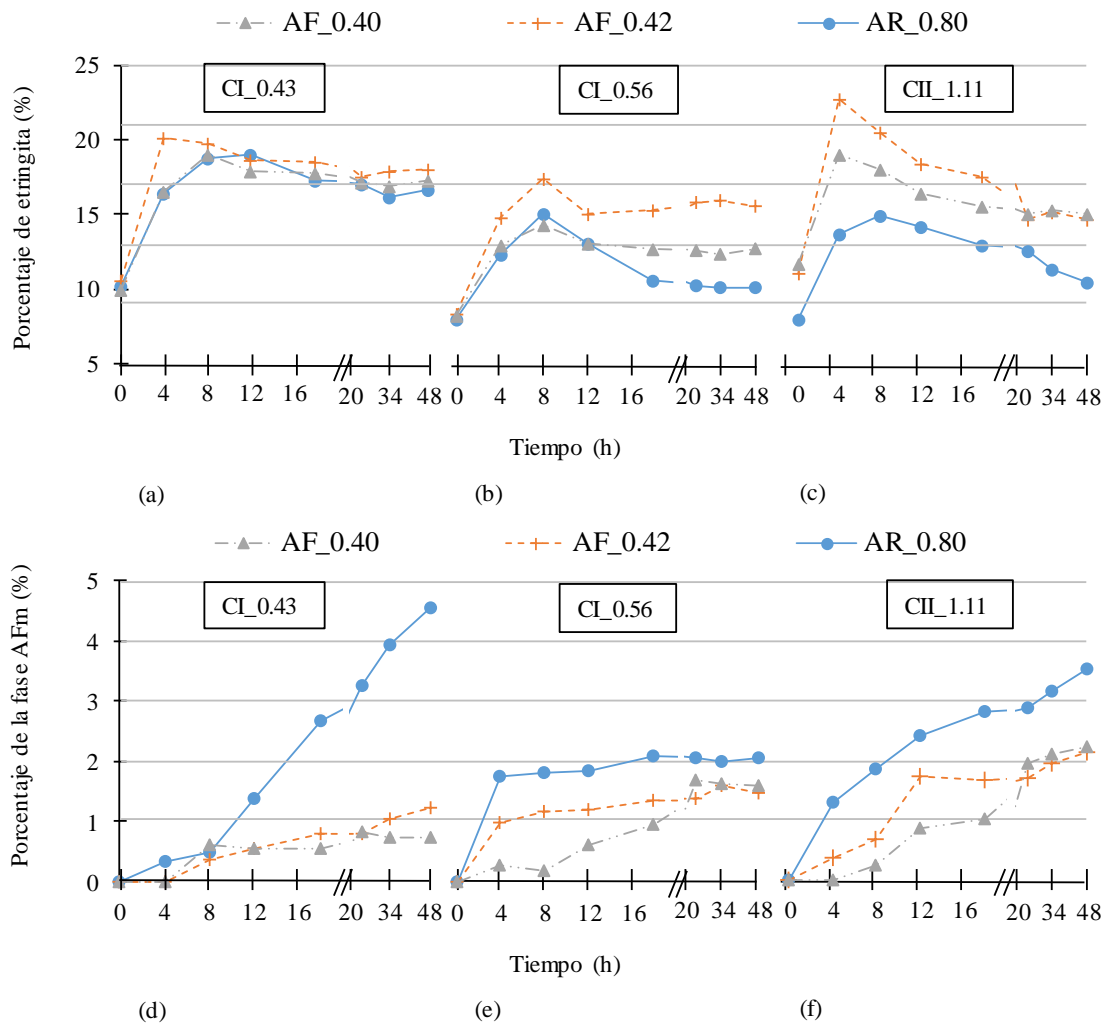


Figura 3.8 Evolución de las fases etringita y AFm para las mezclas separadas por tipo de cementos: (a) (d) CI_0.43, (b) (e) CI_0.56 y (c) (f) CII_1.11, respectivamente

En la figura 3.8.b, se observa que en el primer punto ($t = 0,1$ h) las mezclas no presentan formación de la fase AFm. En el siguiente punto, a las 4 h, las mezclas con acelerante alcalino tienen en promedio 1,97 veces más porcentaje de fase AFm que las mezclas con acelerantes libres de álcali. A partir de las 4 h, se observa un aumento constante en la formación de la fase en todas las mezclas. A las 48 h de hidratación, las mezclas con acelerante alcalino presentan 2,71 veces el contenido de la fase AFm de las mezclas con acelerante libre de álcali.

En la tabla 3.10 se muestran la velocidad de formación o disolución de las fases etringita y AFm en tres edades de evaluación: 1° de 0-4 h, 2° de 4-12 h y 3° de 12-48 h. Esta división en edades de evaluación facilita la comprensión de los resultados, por lo que el porcentaje del contenido de las fases encontradas se transformó a unidades de peso, con el fin de identificar la evolución de las diferentes fases de hidratación. Dichas

velocidades tienen resultados o bien positivos que corresponden a procesos de formación o negativos que corresponden a procesos de disolución.

Tabla 3.10 Evolución de las fases etringita y AFm

Edad de evaluación (h)	Fase	Evolución de la fase (g/h)								
		CI_0.43			CI_0.56			CII_1.11		
		AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80	AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80	AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80
1ª : 0-4	AFt	1,64	2,64	1,52	1,17	1,59	1,07	1,74	2,89	1,41
	AFm	0,00	0,00	0,08	0,07	0,25	0,43	0,00	0,09	0,32
2ª : 4-12	AFt	0,18	-0,19	0,32	0,05	0,04	0,09	-0,33	-0,55	0,07
	AFm	0,07	0,07	0,13	0,04	0,03	0,01	0,11	0,17	0,14
3ª : 12-48	AFt	-0,07	-0,08	-0,27	-0,08	0,06	-0,36	-0,19	-0,44	-0,44
	AFm	0,00	0,01	0,07	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02

De los tres intervalos dados en la tabla 3.10, el primer intervalo de edad tiene que ver con la interacción cemento y acelerante, este se encuentra entre las 0 y 4 horas de hidratación. El segundo intervalo de edad corresponde a las edades entre las 4 y 12 horas, que corresponde a la hidratación de la alita y C₃A, procesos que tienen que ver con la hidratación del cemento. Un tercer intervalo se identificó con el fin de observar la variación de la velocidad de formación o disolución de las fases posterior a los procesos más importantes en la hidratación. Para futuras referencias en este apartado, los intervalos de edad de hidratación analizados se denominan como “*edades de evaluación*”.

En la 1ª edad de evaluación, las muestras con acelerante libre de álcali presentan una velocidad de formación de etringita entre 2,0 y 1,1 veces mayor con respecto a los acelerantes alcalinos. La más rápida formación de etringita se asocia a la incorporación de sulfato en la composición del acelerante libre de álcali. En el caso particular del acelerante AF_0.42 presenta una dosis mayor de aluminatos en su composición, lo que fomenta una mayor formación de etringita.

Durante la 1ª edad de evaluación, se observa que la velocidad de formación de la fase AFm es mayor en las mezclas cuyo acelerante es el AR_0.80. Esto se da debido a que los acelerantes alcalinos no presentan sulfato en su composición, lo que causa un rápido consumo del yeso del cemento. Al tener poca cantidad de sulfatos disueltos en la matriz en el momento de adición del acelerante, se forman etringita y fases AFm a la vez. La formación temprana en la fase AFm, puede causar una posible obstrucción en la disolución de la alita [23]. La obstrucción de la disolución de la alita puede tener consecuencias negativas en las propiedades mecánicas.

En la 2ª edad de evaluación, ocurre un descenso evidente en la formación de etringita producto del consumo del sulfato durante la primera edad de evaluación. En esta etapa inicia el proceso de hidratación del C₃A del cemento, se forma etringita con los

sulfatos disueltos (del yeso) o fases AFm por la reacción entre el C_3A y la etringita. En la tabla 3.7 de este capítulo, se observó que la mayoría de mezclas iban a tener una hidratación con insuficiencia de sulfatos. Es por ello que, a las 12 h de hidratación, las mezclas con acelerantes alcalinos presentan en promedio 2,3 veces la cantidad de fase AFm en comparación con las mezclas con acelerante libre de álcali. Comparando la tabla 3.7 y los resultados de la figura 3.8, se observa que la formación de fases AFm es proporcional a la relación C_3A/SO_3 que quedó en la matriz luego de la reacción acelerante-cemento.

Continuando con la 2ª edad de evaluación, ocurre un descenso evidente en la formación de etringita (tabla 3.10) producto del consumo del sulfato en la mezcla. En esta etapa en alguna de las mezclas inicia un proceso de transformación de la etringita en la fase AFm, por la hidratación del C_3A , dicho proceso se identifica con los resultados negativos de la velocidad de evolución de fases. El inicio de esta transformación depende de la ratio C_3A/SO_3 (tabla 3.7). Para mayores ratios, la transformación se inicia más temprano. Por lo tanto, las mezclas con acelerante alcalino van a tener la mayor transformación de etringita a las fases AFm.

En la 3ª edad de evaluación, la disminución de formación de etringita es más evidente. Las mezclas con acelerantes alcalinos fomentaron la formación de AFm en detrimento de la estabilidad de la etringita. Las mezclas a las 48 horas presentan poca actividad en comparación con las dos edades anteriores producto del endurecimiento.

La evolución de fases en la hidratación de los silicatos se muestra en la figura 3.9 y contempla la fase alita, portlandita y C-S-H. En la fase alita (Figura 3.9.a, 3.9.b y 3.9.c), se destacan los dos primeros puntos ($t = 0,1$ h y $t = 4$ h) en las mezclas, donde se observa una rápida disolución en las mezclas con los acelerantes alcalinos. La rápida disolución de la alita, en las mezclas con el acelerante AR_0.80, se debe a que el hidróxido de sodio en su formulación favorece la precipitación de la portlandita (figuras 3.9.d, 3.9.e y 3.9.f).

A las 8 h de hidratación, la formación de C-S-H (figuras 3.9.g, 3.9.h y 3.9.i) en forma de amorfo, es mayor en promedio 1,6 veces en las mezclas con acelerantes libres de álcali en comparación con la muestra con acelerante alcalino. Esto es debido a la formación de fases AFm antes del inicio de la hidratación de la alita.

La tabla 3.11 muestra las velocidades de formación o disolución de las fases alita (C_3S), portlandita (CH) y silicato cálcico hidratado (C-S-H). Se identifica en la 1ª edad de evaluación, que las mezclas con acelerante alcalino tienen una disolución de la alita 4,87 veces más rápida en promedio que las mezclas con acelerante libre de álcali, lo que favorece la formación de portlandita. En este primer periodo no se identifica una tendencia clara de la formación del C-S-H. Posterior a este primer periodo, entre las 4 y

12 h, las muestras con acelerantes libres de álcalis presentan una velocidad promedio de formación de C-S-H de hasta 10,54 veces la de los acelerantes alcalinos.

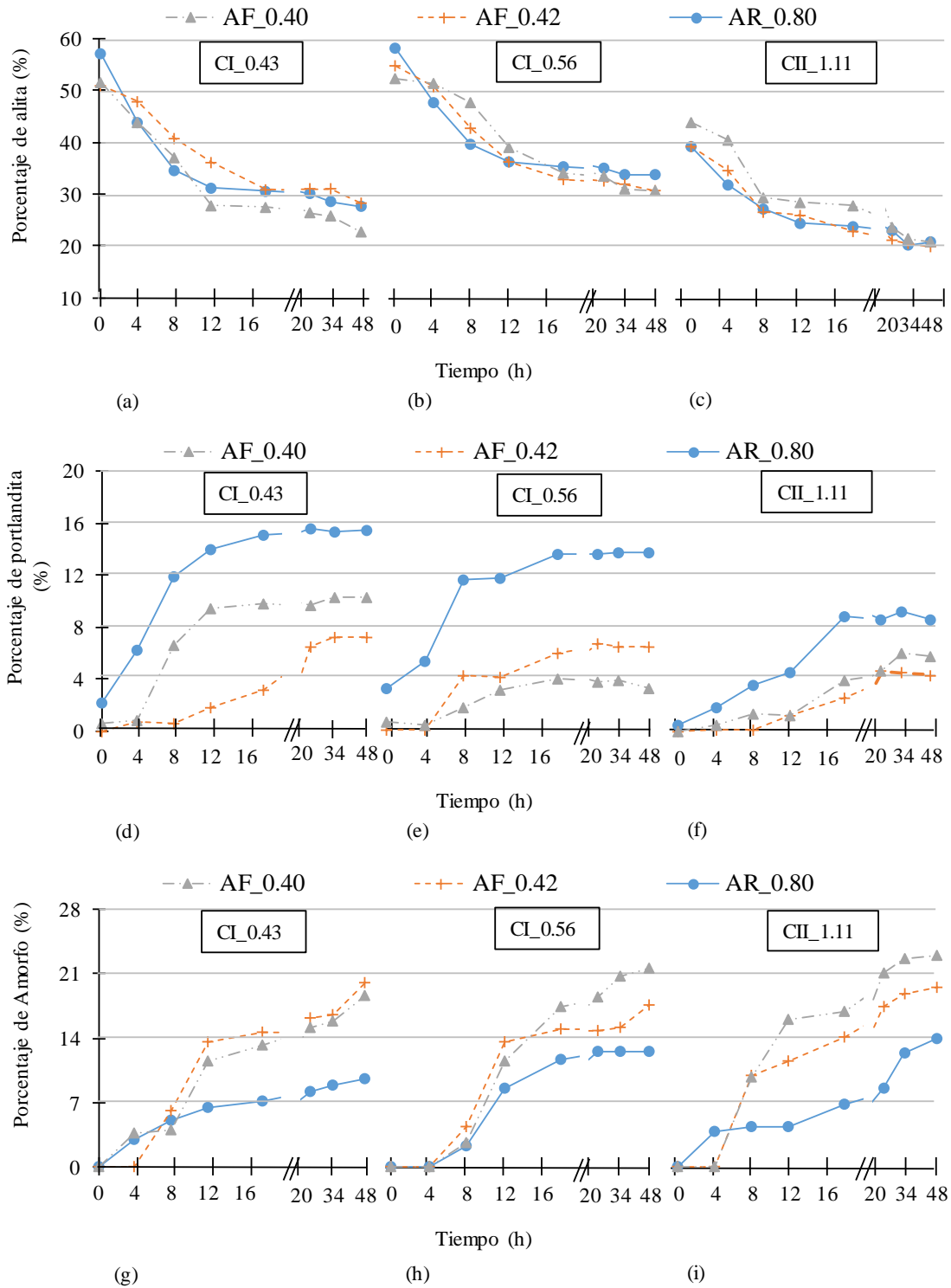


Figura 3.9 Evolución de las fases alita, portlandita y amorfo para las mezclas (a) (d) (g) CI_0.43_AR_0.80, (b) (e) (h) CI_0.56_AF_0.42 y (c) (f) (i) CII_1.11_AF_0.40, respectivamente

Tabla 3.11 Evolución de las fases alita, portlandita y C-S-H

Edad de evaluación (h)	Fase	Evolución de la fase (g/h)								
		CI_0.43			CI_0.56			CII_1.11		
		AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80	AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80	AF_0.40	AF_0.42	AR_0.80
1ª : 0-4	Alita	1,97	0,80	3,39	0,27	1,00	2,62	0,20	1,10	1,86
	CH	0,06	0,18	1,00	0,06	0,00	0,53	0,12	0,04	0,33
	CSH	0,90	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94
2ª : 4-12	Alita	2,01	1,67	1,55	1,80	1,80	1,41	1,51	1,10	0,91
	CH	1,08	0,13	0,97	0,38	0,51	0,80	0,10	0,14	0,33
	CSH	0,98	1,69	0,43	1,69	1,69	1,06	1,98	1,43	0,06
3ª : 12-48	Alita	0,14	0,18	0,11	0,18	0,16	0,07	0,21	0,17	0,11
	CH	0,02	0,15	0,04	0,01	0,06	0,05	0,12	0,08	0,11
	CSH	0,20	0,14	0,09	0,23	0,12	0,12	0,20	0,22	0,27

En la 1ª edad de evaluación ocurren dos procesos de hidratación, el primero es la reacción del acelerante y el cemento, cuando este concluye, inicia el segundo que es la fase conocida como periodo de inducción [18]. Como se observa en los resultados, el acelerante alcalino provoca una rápida disolución de la alita en la mezcla, en consecuencia, se favorece la formación de portlandita. La velocidad de formación de la portlandita en las mezclas con el acelerante alcalino es en promedio 8,3 veces la de las mezclas con acelerantes libres de álcalis. Dicho proceso ocurre por la incorporación de NaOH en la matriz que, al separarse, los iones OH⁻ se unen con los iones Ca²⁺ para formar la portlandita [23]. No se identifica una tendencia en la formación de C-S-H, esto producto del amorfo inicial.

En la 1ª edad de evaluación también se observan diferencias entre los cementos, por ejemplo, la velocidad de formación de portlandita en el cemento tipo CI_0.43 es 2,4 veces en comparación con los demás cementos. Dicho tipo de cemento posee, luego de la hidratación del acelerante, la relación C₃A/SO₃ más baja (tabla 3.7). Una relación C₃A/SO₃ más baja permite que la hidratación del C₃A del cemento sea controlada y no tenga efectos en la hidratación normal de la alita.

En la 2ª edad de evaluación, la velocidad la disolución de la alita en las mezclas con acelerante libre de álcali es 1,29 veces superior que la de las mezclas con acelerante alcalino. Es decir, la tendencia de la 1ª etapa se invierte en esta 2ª etapa. La formación de portlandita mantiene la velocidad de formación de la 1ª etapa en las muestras con el acelerante alcalino. Entre la 1ª y 2ª edad de evaluación, la velocidad de formación de la portlandita, aumento en promedio 5,84 veces en las mezclas con acelerantes libres de álcali.

Continuando con la 2ª edad de evaluación, si se compara la formación de C-S-H en las mezclas con la relación C₃A/SO₃ más baja con la más alta (tabla 3.7), las primeras

presentan una formación 11,7 veces superior. Dichas mezclas corresponden a las muestras con el acelerante AF_0.40 (C_3A/SO_3 más baja) y con AR_0.80 (C_3A/SO_3 más alta). La formación superior de C-S-H se atribuye a una dosis de sulfato más cercana a la óptima ($C_3A/SO_3 \approx 0,33$) en la mezcla.

La hidratación de la alita depende de dos factores. Uno de ellos es la falta de espacio para una adecuada hidratación, debido a la formación de la fase AFm y de las fases C-A-H. Estas fases son termodinámicamente más estables y menos solubles que la alita [58], por ende, llenan el espacio de la pasta con mayor rapidez. El segundo factor es que la disolución de la alita puede estar inhibida por el depósito de los aluminatos hidratados en la superficie del grano, producto de una hidratación acelerada del C_3A [23].

Al incorporar acelerantes, la relación de aluminatos/sulfato se modifica para conseguir tiempos de fraguado más cortos. El tiempo de fraguado más corto se logra con una rápida formación de etringita producto de la incorporación de aluminatos en el acelerante. La formación de etringita consume el sulfato en la matriz, en consecuencia, las reacciones posteriores se realizarán con una insuficiencia de sulfato. Las reacciones con insuficiencia de sulfato generan que la hidratación del C_3A del cemento suceda durante o después de la hidratación de la alita.

En la 3ª edad de evaluación, ocurre una disminución considerable en la velocidad de formación de la portlandita y del C-S-H. Las velocidades de formación son menores con respecto a las anteriores producto de un endurecimiento de la matriz y la escasez de espacio para continuar con la hidratación de la alita. En cuanto a las diferencias entre los cementos, no se observa una tendencia clara. Se observa que en el contenido de C-S-H, los cementos tipo II tienen una cantidad mayor en 1,1 veces las de los cementos tipo I. Dicha diferencia no es relevante en comparación con los rangos de variación que presentan otras tendencias.

3.3.2. Calorimetría Isotérmica

La figura 3.10 muestra las curvas de flujo de calor de hidratación en el intervalo de tiempo de 0 a 0,5 h. La curva generada entre las 0 y 0,5 h se muestra en detalle ya que corresponde a la medición de flujo de calor producto de la reacción del acelerante y los componentes del cemento. El flujo de calor de la reacción del acelerante se le conoce como pico del acelerante (PA).

La tendencia de las curvas es un mayor flujo de calor cuando se emplea el acelerante AF_0.42, seguido del AF_0.40 y por último el acelerante AR_0.80. Esta tendencia se puede evaluar mejor observando la tabla 3.13, donde se resumen los puntos

más importantes de las curvas. La mezcla CI_0.43_AR_0.80 no se proyectó debido a problemas durante el proceso.

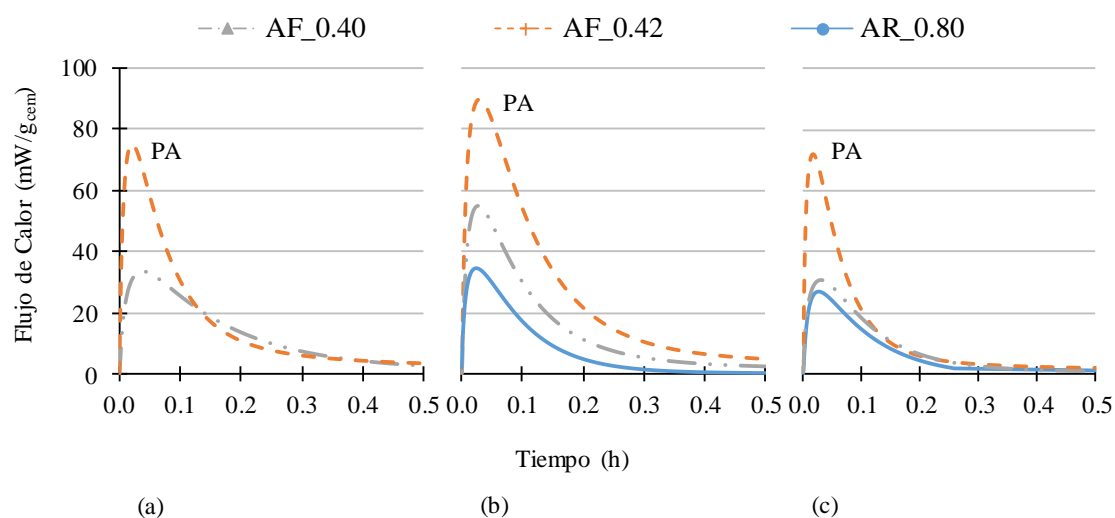


Figura 3.10 Curva de flujo de calor de hidratación en el intervalo de tiempo de 0 a 0,5 h

Tabla 3.12 Puntos característicos de las curvas de calor en el periodo de 0 a 0,5 h

Mezcla de mortero		Punto máximo de flujo de calor (mW/g)	Pendiente del pico de acelerante (PA) (mW/g*h)	Energía liberada en el pico de acelerante (J/g) ⁽¹⁾
CI_0.43	AF_0.40	33,54	887,76	24,22
	AF_0.42	75,02	3507,22	64,38
CI_0.56	AF_0.40	54,97	2019,36	27,85
	AF_0.42	89,79	2993,12	49,61
	AR_0.80	34,60	1415,31	13,24
CII_1.11	AF_0.40	30,78	1011,96	12,89
	AF_0.42	71,94	4176,95	48,13
	AR_0.80	26,99	1007,27	11,35

¹ La energía liberada corresponde al área bajo la curva de flujo de calor entre 0 y 0,5 h.

La mezcla que presenta un flujo de calor mayor es con el acelerante AF_0.42, el cual presenta en promedio 2,0 veces la intensidad de las mezclas con AF_0.40 y 2,63 veces la de las mezclas con AR_0.80. Esto se debe a una formación mayor de etringita en esta etapa. Este resultado también se observó en los resultados de difracción de rayos X en continuo (Figura 3.8), donde dichas mezclas poseen la velocidad de formación de etringita más alta. Precisamente, las mezclas con el acelerante AF_0.42, se habían identificado teóricamente en la tabla 3.7 como las que más etringita formarían. La mayor formación de etringita en esta mezcla se da debido a que el acelerante AF_0.42 presenta un 34,2% y 23,7 % más de aluminatos que los acelerantes AF_0.40 y AR_0.80, respectivamente.

En la sección 3.2.2, en la tabla 3.7, se indicó que la formación de etringita esperada debería de ser mayor en el uso del acelerante AR_0.80 que en el AF_0.40. Este resultado teórico se calculó a partir del contenido de aluminio del acelerante, el cual es mayor en el acelerante alcalino. La generación de etringita requiere de una dosis de sulfatos, dosis que no posee el acelerante alcalino, pero si el cemento. Es por ello que al estar disponible el sulfato en el acelerante AF_0.40 la reacción se producirá con mayor intensidad. Fruto de esto se identifica que una mejor compatibilidad del cemento-acelerante se puede lograr incrementando la dosis de sulfato en el cemento hasta compatibilizarla con el contenido de aluminatos del acelerante.

La 2ª etapa de la reacción de las mezclas proyectadas se muestra en la figura 3.11 y corresponde al pico principal de hidratación (PP), entre las 0 y 24 h. En dicho pico se observa principalmente la reacción de la alita y reacciones tardías de los aluminatos. Las curvas correspondientes a dicha etapa se muestran en la figura 3.11. La principal tendencia observada en la figura 3.11, es que la energía liberada en esta fase es mayor en las mezclas con el acelerante AF_0.40. La energía liberada en las mezclas con el acelerante AF_0.40 es en promedio 1,4 veces la de las mezclas con AF_0.42 y 1,2 con AR_0.80.

Los puntos principales de las curvas de la figura 3.11, se resumen en la tabla 3.13. En la tabla 3.13, se toman puntos característicos de la curva de flujo de calor como lo son el pico máximo de intensidad luego del pico inicial, el tiempo donde este máximo sucede y la pendiente de dicha curva. Además, se adiciona la información de la energía liberada en este pico, que corresponde al área bajo la curva de calor.

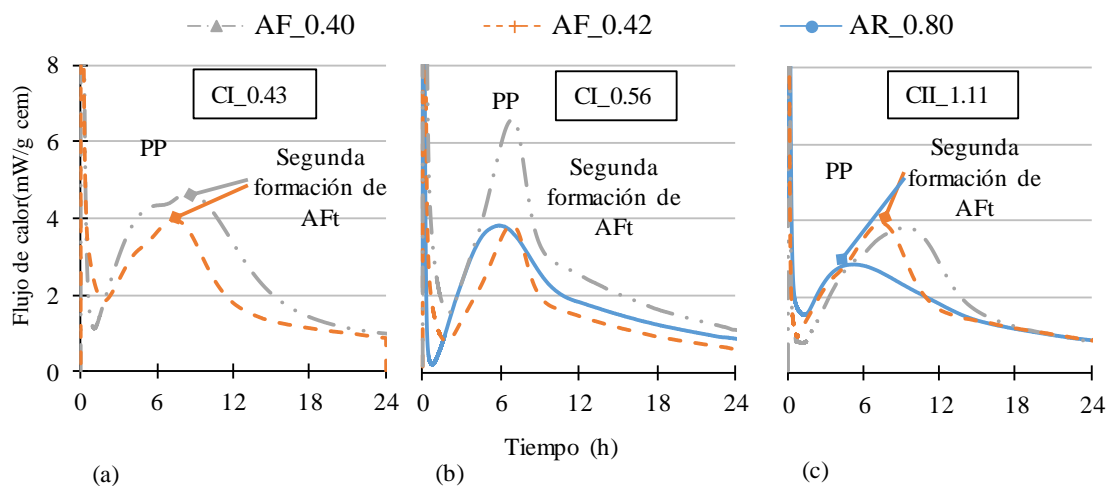


Figura 3.11 Curva de flujo de calor de hidratación en el intervalo de tiempo de 0 a 24 h

Tabla 3.13 Puntos característicos de las curvas de calor en el periodo de 0 a 24 h

Mezcla de Mortero	Flujo de calor máximo en el pico principal (PP)(mW/g)	Tiempo del máximo en el PP (h)	Pendiente del PP (mW/g*h)	Energía liberada en el PP (J/g) ⁽¹⁾	Energía liberada en 24 h (J/g) ⁽²⁾	
CI_0.43	AF_0.40	4,63	8,24	0,49	219,94	244,16
	AF_0.42	3,94	7,30	0,39	160,18	224,56
CI_0.56	AF_0.40	6,60	6,85	1,05	212,53	240,38
	AF_0.42	3,83	6,83	0,61	123,51	173,12
	AR_0.80	3,69	5,84	0,69	159,93	173,17
CII_1.11	AF_0.40	3,83	7,33	0,43	161,70	174,59
	AF_0.42	3,95	9,24	0,39	133,87	182,00
	AR_0.80	2,84	4,54	0,40	145,45	156,80

¹ La energía liberada corresponde al área bajo la curva desde el fin del periodo de inducción hasta el tiempo donde el flujo de calor alcanzó un valor de 1.1 mW/g de cemento en el periodo de desaceleración.

² La energía liberada corresponde al área bajo la curva en el flujo de calor hasta las 24 h menos la energía liberada en el pico del acelerante.

La energía liberada en este intervalo de tiempo depende de dos factores la relación C_3A/SO_3 y la intensidad de la reacción inicial. Dichos factores condicionan la reacción de la alita y de una segunda formación de AFt [23]. En las curvas de la figura 3.11.a y 3.11.c dicha reacción se observa como un pico secundario al lado del pico de mayor intensidad. En la figura 3.11.b, en las curvas que corresponden a las mezclas CI_0.56_AF_0.42 y CI_0.56_AF_0.40, este pico secundario coincide con el pico de mayor intensidad. Cuando el pico secundario coincide con el pico de mayor intensidad no es posible identificarlo con la misma claridad que en las demás mezclas. Debido a esta transposición de picos, no se permite la obtención de conclusiones con claridad.

3.3.3. Ensayo de Penetración

La figura 3.12 muestra el promedio de los resultados de resistencia a la penetración (en escala logarítmica) en función del tiempo. El eje de las ordenadas al aparecer en escala logarítmica puede contener resultados negativos, eso no significa que las mezclas posean resistencias negativas. El inicio y final del fraguado se marca cuando la resistencia a la penetración alcanza los 3,5 MPa y 27,6 MPa, respectivamente [16].

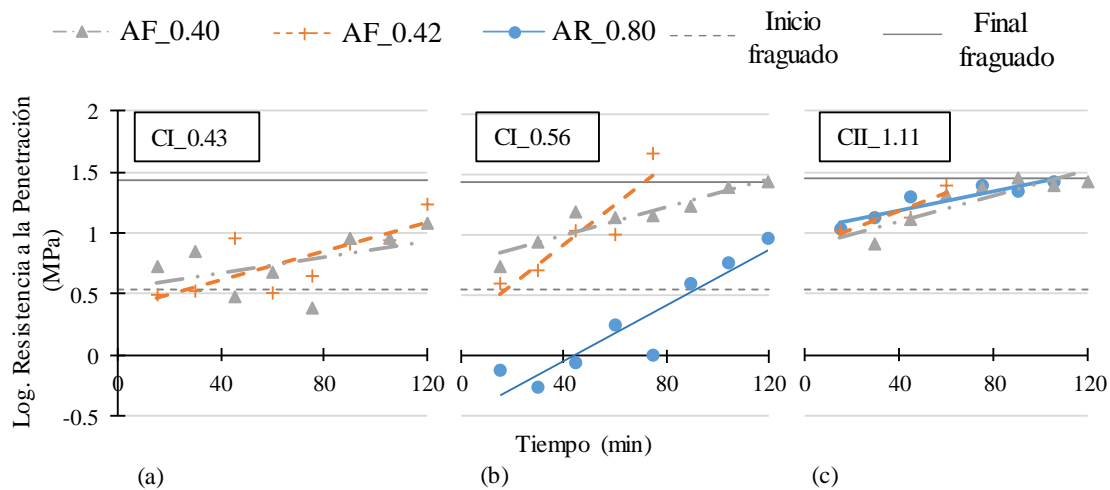


Figura 3.12 Resultados de resistencia a la penetración en morteros proyectados

La tabla 3.14 complementa a la figura 3.12, presentando los elementos más importantes de las curvas de resistencia a la penetración. La tendencia de la figura 3.12 es referente a las mezclas con acelerante AF_0.42, la cual presenta tiempo de finalización de fraguado 1,69 veces más cortos y pendientes 1,84 veces mayores.

La figura 3.12 y los resultados extraídos de ella en la tabla 3.14 indican que el acelerante AF_0.42 genera una mayor resistencia a la penetración en las mezclas cuya edad es inferior a 2 horas. La mayor resistencia se da debido al mayor contenido de aluminatos en la composición del acelerante (tabla 3.7). Anteriormente, se observó en los resultados de difracción de rayos X en continuo (figura 3.8) que las muestras con el acelerante AF_0.42 eran las que más etringita formaban a edades tempranas. Con la calorimetría se confirmó una mayor reactividad en el periodo inicial con el uso de este acelerante.

Tabla 3.14 Puntos característicos de las curvas resistencia a la penetración

Mezcla de Mortero		Pendiente de la curva (Log(MPa)/h) x 10 ⁻³	⁽¹⁾ Tiempo donde ocurre el inicio de fraguado (h)	⁽²⁾ Tiempo donde ocurre el final de fraguado (h)
CI_0.43	AF_0.42	5,80	0,45	3,03
	AF_0.40	3,26	⁽³⁾	4,60
CI_0.56	AR_0.80	11,4	1,52	2,84
	AF_0.42	16,4	0,28	1,20
CII_1.11	AF_0.40	5,99	⁽³⁾	2,17
	AR_0.80	4,04	⁽³⁾	1,73
CII_1.11	AF_0.42	7,46	⁽³⁾	1,25
	AF_0.40	5,30	⁽³⁾	1,76

⁽¹⁾⁽²⁾ Según estimaciones calculadas a partir de la ecuación de la curva.

⁽³⁾ El inicio de fraguado ya ocurrió a la hora de realizar la primera medición a los 15 min.

En un segundo plano esta la comparación entre cementos, se observa que las mezclas cuyo tipo de cemento es el CI_0.43 requieren de un periodo de tiempo mayor (2,42 veces en comparación con otros cementos) para finalizar el fraguado. Al evaluar los contenidos de C_3A (tabla 3.2) y de iones aluminio (tabla 3.4) de los cementos en estudio, el cemento tipo CI_0.43 presenta los contenidos más bajos.

3.3.4. Hincado de Clavo

La figura 3.13 muestra los resultados del promedio de las mediciones de resistencia a la compresión indirecta. Este ensayo coincide con el periodo de hidratación principal de la alita entre las 4 y 12 horas de hidratación. Al ser un ensayo indirecto, la penetración mínima del clavo debe ser de al menos 0.575 mm, por ende, algunos resultados aparecen como 0 MPa. Sin embargo, eso no significa que no tengan resistencia mecánica a esta edad.

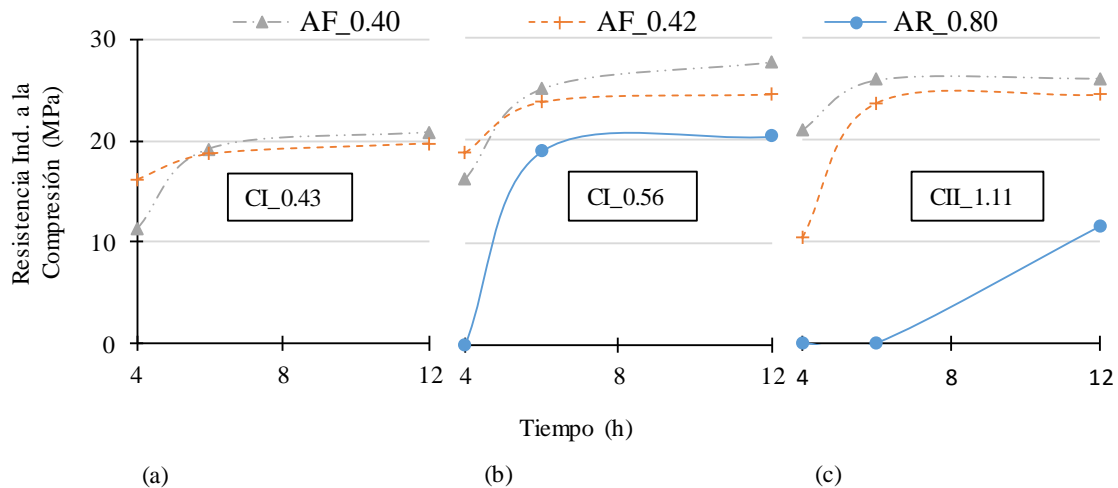


Figura 3.13 Resultados de resistencia indirecta a la compresión en morteros proyectados

Se observa que los resultados referentes a las mezclas con acelerantes AF_0.42 y AF_0.40 se invierten con respecto a los mostrados en la resistencia a la penetración (figura 3.12). El acelerante AF_0.40 es el que muestra las mayores resistencias a la compresión indirecta en las mezclas analizadas.

Por otro lado, la figura 3.13 muestra una mayor resistencia a la compresión indirecta en las mezclas que poseen acelerantes libres de álcalis en comparación con las que poseen acelerantes alcalinos. Dicha mayor resistencia se identifica en las primeras 4 h de edad, donde las mezclas con el acelerante AR_0.80 no alcanzan el mínimo de resistencia indirecta a la compresión para ser cuantificada por el ensayo.

A las 6 h, las muestras con acelerantes libres de álcalis presentan una resistencia indirecta a la compresión de 1,29 veces en comparación con la que presentan las muestras

con acelerante alcalino. La resistencia a la compresión entre las mezclas en este periodo es proporcional a la relación C_3A/SO_3 (tabla 3.7). La interferencia en la hidratación de la alita que se identificó los ensayos de difracción en rayos X en continuo, causa la menor resistencia mecánica en esta edad de hidratación. Por ejemplo, la mezcla con relación la relación más alta de C_3A/SO_3 es precisamente la mezcla CII_1.11_AR_0.80. Además, esta mezcla presentó la peor velocidad de formación de C-S-H (tabla 3.11) y la menor energía liberada al cabo de 24 h (tabla 3.13).

En el caso de los cementos, se observa que las mezclas con el cemento CII_1.11 obtuvieron resultados similares que las mezclas con diferente cemento, con la excepción de CII_1.11_AR_0.80. Esta mezcla posee la relación C_3A/SO_3 más alta de las mezclas en estudio (tabla 3.7) y es un ejemplo donde las propiedades mecánicas de la mezcla varían según la compatibilidad del cemento con el acelerante. La mala compatibilidad del cemento con este acelerante en particular se podría mejorar balanceando la relación C_3A/SO_3 hasta lograr un punto de equilibrio entre ambos. Una forma de balancear dicha relación y obtener mejores propiedades podría ser la de incorporar en el cemento una dosis de sulfato que sea compatible con la dosis de aluminatos del acelerante alcalino.

3.3.5. Porosidad

La figura 3.14 muestra el promedio de los resultados obtenidos del ensayo de porosidad en testigos extraídos de los paneles de proyección a 7, 28 y 98 días. **En este ensayo se incorpora una mezcla de referencia**, la cual no fue proyectada ni posee ningún tipo de acelerante. Las mezclas proyectadas presentan porosidades 1,18 veces mayores que las mezclas referencia. Sin embargo, dichas porosidades varían según el acelerante utilizado en la proyección. Las mezclas con acelerantes libres de álcali presentan 1,14 veces más de porosidad con respecto a la referencia, este valor en las muestras alcalinas asciende hasta 1,22.

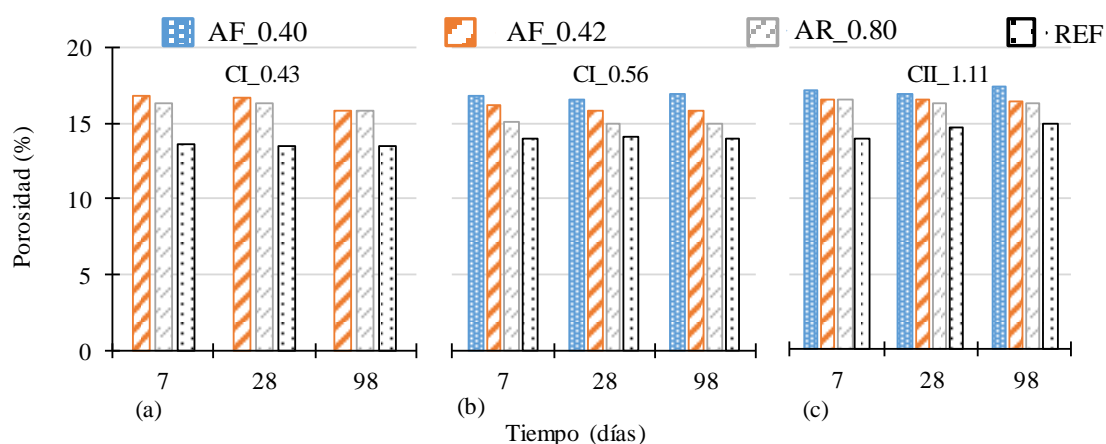


Figura 3.14 Resultados de porosidad en morteros proyectados y de referencia

Asimismo, en la figura 3.14 se observa una tendencia a una mayor porosidad en las mezclas proyectadas con respecto a la referencia no proyectada. Ello responde al proceso de proyección y a la incorporación del acelerante. La proyección implica la introducción de aire para proyectar la mezcla y el aire queda atrapado en la matriz al endurecerse en tan poco tiempo [7]. El hecho de presentar tiempos de fraguados más cortos que la referencia o fraguar instantáneamente, implica la formación de mayor porosidad en la matriz.

Entre las mezclas proyectadas se observa que las mezclas que contienen el acelerante AR_0.80 muestran los resultados más altos de porosidad. Las mezclas que contienen este acelerante alcalino presentan una mayor porosidad debido que su hidratación se dio con una mayor insuficiencia de sulfatos. El bajo conteo de sulfatos acelera la hidratación del C_3A , formando fases AFm. La fase AFm además presenta un volumen menor que la etringita, a la hora que se presenta la transformación de una a otra fase, el volumen que antes ocupaba la etringita se convertirán en vacíos. Por otro lado, la inhibición parcial de la hidratación de la alita tuvo como consecuencia una menor formación de C-S-H, según los resultados obtenidos de difracción de rayos X (figura 3.9), causando una mayor porosidad en la mezcla

3.3.6. Resistencia a la Compresión

La figura 3.15 presenta el resultado promedio de resistencia a la compresión en función del tiempo. El tiempo se presenta en escala logarítmica al ser muestras con edades tempranas como 1, 3 y 7 días y como edades más avanzadas como 28 y 98 días. En este ensayo, al igual que en el ensayo de porosidad, se agregan los resultados de las muestras referencia sin proyectar.

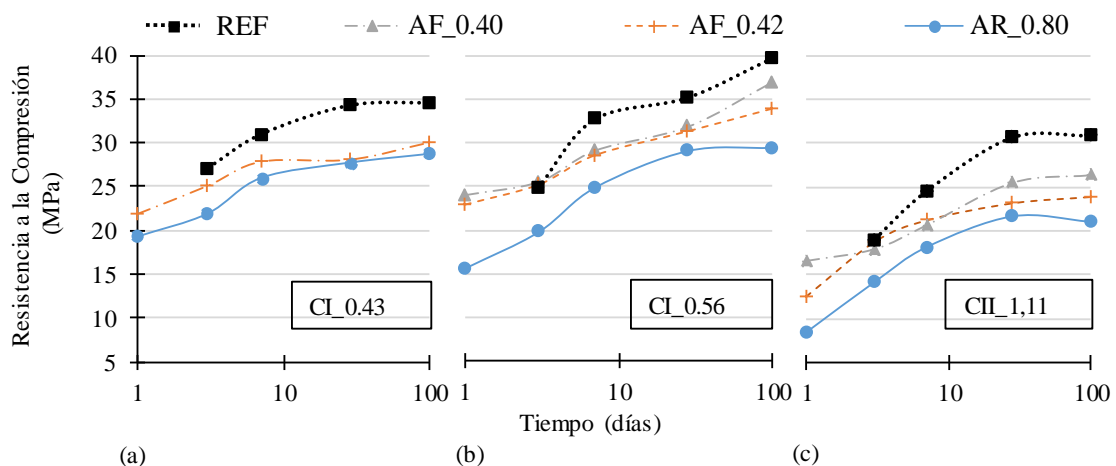


Figura 3.15 Resultados de resistencia a la compresión en morteros proyectados y de referencia

Los resultados de resistencia a la compresión siguen la tendencia mostrada en el ensayo de porosidad. Dicha tendencia se basa en que las muestras referencia presentaron en promedio 1,24 veces la resistencia a la compresión de las muestras proyectadas. Dentro de las muestras proyectadas se observa que las muestras con acelerantes libres de álcalis presentan 1,24 veces menos resistencia a la compresión que las muestras referencia, este valor aumenta hasta 1,34 en el caso de los acelerantes alcalinos.

Las diferencias entre acelerantes siguen la tendencia inversa a la relación C_3A/SO_3 (tabla 3.7) y a la porosidad (figura 3.14). Los resultados obtenidos, han mostrado que las muestras que se acercan a una dosis adecuada de sulfatos presentan una mayor resistencia a la compresión. Una hidratación de la alita que no se vea afectada por la reacción del C_3A , permite obtener una matriz con mayor resistencia mecánica.

Comparando los cementos utilizados, las muestras con ambos tipos de cemento tipo I obtuvieron resultados similares entre sí. Las mezclas con cemento tipo I muestran una resistencia a la compresión 1,36 veces mayor que las muestras con cemento tipo 2. Esto se debe a una mayor cantidad de clinker en la composición del cemento tipo I. Lo que permite una mayor hidratación de los componentes como el C-S-H, según los resultados de difracción de rayos X el C-S-H (figura 3.9), alcanzando así mayores resistencias a la compresión.

3.4. CONCLUSIONES

Este capítulo se basó en la caracterización del comportamiento químico y mecánico de muestras proyectadas. De los trabajos desarrollados en el mismo se derivan las siguientes conclusiones principales.

- La dosis adicional de aluminatos que se incorpora a la mezcla por medio de los acelerantes tiene como objetivo desarrollar resistencia mecánica en corto tiempo. Dicho desarrollo de resistencia mecánica se incrementa si una dosis de sulfato se incorpora en el acelerante. Así se comprobó en los resultados de resistencia a la penetración, donde el acelerante AF_0.42 que contiene más aluminatos y una dosis de sulfatos tuvo el mejor desempeño.
- En muestras con una dosis insuficiente de sulfatos, se observó una menor disolución de la alita. Esto ocurre debido a la falta de espacio en la matriz, resultado de una precoz formación de la fase AFm y las fases C-A-H. Estas fases son más estables y menos solubles que la alita, por ende, llenan el espacio de la matriz con mayor rapidez. La disolución de la alita también puede estar inhibida

por el depósito de estos aluminatos hidratados sobre la superficie del grano de cemento.

- Las mezclas con una relación C_3A/SO_3 más baja presentan resultados más altos de resistencia mecánica a partir de las 4 h de hidratación, según los resultados de los ensayos de hincado de clavo y resistencia a la compresión. Esta situación indica que es posible conseguir mejores prestaciones adecuando la dosis de sulfato presente en la matriz.
- La formación de la fase AFm es directamente proporcional a la relación C_3A/SO_3 . La mayor formación de la fase AFm en una matriz es un factor que es potencialmente perjudicial en términos de durabilidad frente a agentes externos como el sulfato.

CAPÍTULO 4

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE YESO

4.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha evaluado la interacción cemento-acelerante en mezclas proyectadas a nivel físico, químico y mecánico. En dicho capítulo, se identificó que los acelerantes modifican la velocidad de hidratación mediante la incorporación de iones aluminio en el medio. Estos iones promueven un rápido fraguado mediante la formación de hidratos de sulfoaluminato de calcio, los cuales están controlados por el contenido de sulfato en la matriz. Las matrices aceleradas con contenidos adecuados de sulfatos se definen como el sistema donde posterior a la reacción de los iones aluminio del acelerante aún hay sulfato en el medio para que la hidratación del C_3A del cemento se produzca sin la precipitación de la fase AFm. Con ello se evita el depósito de dicha fase en la partícula de cemento.

Los resultados del capítulo 3 identifican que las mezclas proyectadas se comportan como mezclas con insuficiencia de sulfatos. Cuando el sulfato se agota, la etringita empieza a consumirse durante la hidratación del C_3A del cemento, convirtiéndose en fase AFm [10,11]. La temprana formación de la fase AFm llena los espacios disponibles en la matriz y se deposita en la partícula de cemento obstaculizando la hidratación de la alita [12]. Este proceso es significativamente influenciado por el procedimiento de producción (manual o proyección) y puede conducir a prestaciones mecánicas más bajas [16]

Esta particularidad en la hidratación de las matrices aceleradas se abordó por la industria de la construcción con la formulación de los acelerantes libres de álcalis. Los cuales contienen una dosis de iones sulfato en su composición para balancear la relación C_3A/SO_3 . Sin embargo, los resultados obtenidos en el capítulo 3 muestran que las matrices producidas con los acelerantes libres de álcalis también se comportan como mezclas con insuficiencia de sulfatos. Por lo tanto, una dosis extra de sulfato puede ser aún necesaria para controlar la hidratación del C_3A y C_4AF del cemento, consiguiendo así una mejor compatibilidad entre cemento-acelerante, y por ende mejores resistencias mecánicas.

Aunque el progreso en los acelerantes ha sido amplio en los últimos años, el estudio de cementos o adiciones específicamente diseñadas para aplicaciones en materiales proyectados no ha avanzado de la misma manera. Por lo tanto, es aun necesario un estudio que identifique la influencia de la composición del cemento en la compatibilidad con el acelerante, y que evalúe las propiedades químicas y mecánicas de la matriz. Esta evaluación sirve de acercamiento a nuevas matrices que optimicen de manera general el rendimiento mecánico.

El objetivo de este capítulo es el de evaluar la influencia del contenido de yeso ($CaSO_4$) en la hidratación y en el desarrollo de propiedades mecánicas en mezclas proyectadas. Para dar respuesta a este objetivo, se llevó a cabo una extensa campaña experimental que fue realizada con pastas (manuales y proyectadas) y morteros proyectados. En las mismas, se ha utilizado un tipo de cemento, dos tipos de acelerante y tres dosis de yeso, lo que da lugar a 6 mezclas de diferente composición.

El capítulo se ha organizado de modo que en primer lugar se presenta la metodología asociada con el desarrollo de la fase experimental (*apartado 4.2*). Posteriormente se analizan los resultados obtenidos (*apartado 4.3*) tanto en la cinética de reacción como en las propiedades mecánicas de las mezclas, en ese orden. Finalmente, se exponen las conclusiones (*apartado 4.4*) a partir del análisis de los resultados.

4.2. METODOLOGIA

La presente campaña, como la expuesta en el capítulo anterior, se ha desarrollado en el Laboratorio de Tecnología de Estructuras “Luis Agulló” en la Universidad Politécnica de Cataluña y en el Centro de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Barcelona (CCIT-UB).

La figura 4.1 muestra el diagrama de la campaña experimental ejecutada en este estudio. En el segundo nivel de la figura 4.1 se observan las 3 dosis de yeso que se utilizaron en cada mezcla. La primera de ellas es la dosis de sulfatos referencia (REF), la

cual no tendrá dosis adicionales de yeso. La segunda dosis de sulfatos es la teórica (TEO) y consiste en el cálculo de la dosis de sulfato necesaria para que el aluminio del acelerante no consuma el sulfato del cemento para formar etringita. Por último, la tercera dosis de sulfato corresponde a una matriz con exceso de sulfatos (YEX) y busca que la fase etringita sea un producto final de la reacción del C_3A y del aluminio del acelerante.

La razón de ser de la elección de las dosis de yeso y su objetivo serán explicados en el apartado 4.2.2. Los ensayos se realizaron en mezclas de pastas preparadas manualmente y proyectadas en pastas y morteros. El método de proyección seguirá el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.2.3 del capítulo 3.

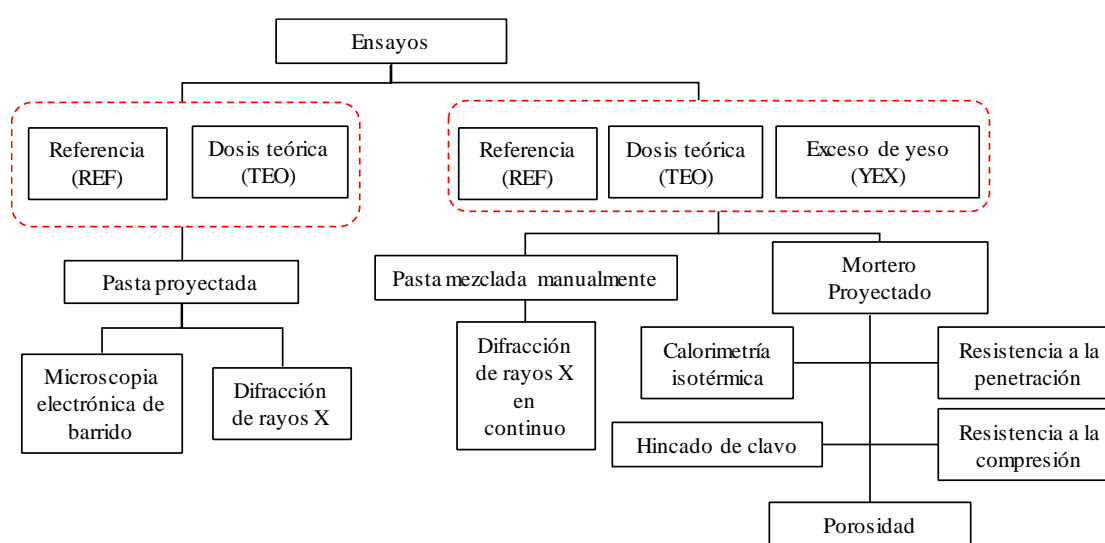


Figura 4.1 Diagrama de la campaña experimental

4.2.1. Materiales

La tabla 4.1 muestra la composición química (determinada por fluorescencia de rayos X) y la superficie específica de los cementos utilizados tanto en este capítulo (*sombreado en gris*) como en el capítulo 3. El cemento utilizado en este capítulo es el CI_0.59 es un cemento portland tipo I (52.5R), el cual corresponde a un lote diferente al empleado en el capítulo anterior (CI_0.56). La utilización de lotes diferentes de cemento se debe a la gran cantidad de cemento que demanda la proyección de las mezclas. Por otro lado, el almacenaje de un lote de cemento por periodos prolongados de tiempo puede ocasionar la hidratación y comprometer así los resultados. Como se puede observar en la tabla 4.1, la similitud entre los cementos CI_0.56 y CI_0.59 es muy alta tanto en su composición, como en la relación C_3A/SO_3 y la superficie específica.

El contenido de sulfato del cemento CI_0.59 es de 4.23% del peso y se determinó disolviendo 1,00 g en 10,00 g de HNO_3 (65%), de acuerdo con [16]. El resultado de esta

solución se diluyó en 250 mL utilizando agua des-ionizada (Mili-Q, 18 ohm) y analizada por cromatografía iónica.

Tabla 4.1 Composición química del cemento y superficie específica

Composición química (%)	CEM I			CEM II
	0.43	0.56	0.59	1.11
CaO	62,5	60,6	62,6	57,5
SiO ₂	19,6	19,0	19,9	21,0
Al ₂ O ₃	4,6	4,9	4,7	6,6
Fe ₂ O ₃	3,6	3,3	3,3	3,7
MgO	1,6	2,2	1,9	1,4
K ₂ O	1,2	1,0	1,0	1,0
Na ₂ O	0,1	0,3	0,1	0,3
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	0,2
LOI	6,4	8,4	2,9	8,0
Componentes minoritarios	0,2	0,1	3,4	0,3
Total	100,0	99,9	100,0	99,9
Superficie Especifica (m²/g)	1,20	2,64	2,96	1,40

El árido, agua y superplastificante utilizados en este capítulo son los mismos que los empleados en el capítulo 3. El yeso con una pureza del 99 % se utilizó como adición en forma de sulfato cálcico dihidratado (CaSO₄·2H₂O). La selección de la forma dihidratada del sulfato cálcico se debe a que es la más abundante en formulaciones comerciales de cementos.

Finalmente, en este capítulo se utilizaron dos acelerantes distintos a los del capítulo 3. Estos dos acelerantes contienen una composición química (relación Al₂O₃/SO₄²⁻) distinta a la de los tres acelerantes utilizados en el capítulo 3, con ello se logran caracterizar más mezclas proyectadas. Por otro lado, con el fin de caracterizar el comportamiento de acelerantes alcalinos y libres de álcalis con diferentes dosis de yeso se eligió un acelerante de cada tipo.

La tabla 4.2 muestra la composición química de los acelerantes utilizados (*sombreado en gris*) junto con los empleados en el capítulo anterior. Uno de ellos, como se mencionó, es un acelerante libre de álcalis (AF) compuesto de una solución de sulfato de aluminio con un pH de 3 y un contenido sólido de 48%. El otro acelerante es uno alcalino (AR) basado en una solución de aluminato de sodio con un pH de 12 y un contenido sólido de 43%. Ambos acelerantes corresponden a típicas formulaciones y son comúnmente utilizados en la práctica.

Tabla 4.2 Composición química del acelerante

Características (mmol/g cemento)	AF_0.42	AF_0.61	AR_0.80	AR_1.30	AF_0.40
Contenido de Sólidos	68,50	47,60	61,90	43,00	55,00
Dosis (en %)	5,0	5,0	3,0	3,0	7,0
Al ₂ O ₃ contenido (%)	12,23	13,50	16,50	24,0	11,57
SO ₄ ²⁻ contenido (%)	29,00	21,00	-	-	29,10
Na ₂ O contenido (%)	-	-	19,50	19,00	-
pH at 20°C	2,20	3,00	12,50	12,00	2,70
Al ₂ O ₃ / SO ₄ ²⁻ relación molar	0,42	0,61	-	-	0,40
Al ₂ O ₃ / Na ₂ O relación molar	-	-	0,80	1,30	-

4.2.2. Composición de la mezcla

Para cada tipo de acelerante se han empleado 3 tipos de mezclas, tanto para pastas como para morteros, tal como se muestra en la tabla 4.3. Como única excepción, en las pastas proyectadas se omitieron las mezclas PAFY/PARY_YEX, esto dado que requerían una dosis de yeso demasiado alta. Las dosis de los acelerantes se han determinado mediante el mismo procedimiento del capítulo 3 (apartado 3.2.2). En este caso la dosis para el acelerante AF_0.61 es un 5 % y para el acelerante AR_1.30 un 3 %, ambas sobre el peso del cemento.

Tabla 4.3 Composición y nomenclatura de las mezclas

Acelerante	Yeso Adicional (% por peso del cemento)	Yeso total en la mezcla (% por peso del cemento)	Nomenclatura	
			Pasta	Mortero
AF_0.61 (5%)	-	7,23	PA_REF	MA_REF
	1,54	8,77	PAFY_TEO	MARY_TEO
	7,42	14,65	PAFY_YEX	MARY_YEX
AR_1.30 (3%)	-	7,23	PA_REF	MA_REF
	3,64	10,87	PARY_TEO	MARY_TEO
	11,96	19,19	PARY_YEX	MARY_YEX

Con el yeso adicional de estas mezclas se pretende evaluar la influencia del porcentaje (%) de yeso en la cinética y las propiedades mecánicas de las mezclas. Los tres tipos de mezclas corresponden a diferentes porcentajes de yeso que responden a las siguientes situaciones: *Referencia o patrón, teórica y exceso de yeso*.

- *La mezcla referencia (REF)*, tomada como patrón, solo contiene el yeso del cemento, en este caso con un valor del 7,23 %, habiéndose tomado que el total de yeso en el cemento corresponde a la suma de CaSO₄.2H₂O y CaSO₄.0.5H₂O.
- *La dosis teórica de yeso (TEO)*, corresponde a la cantidad de sulfato necesaria para que reaccione con los iones aluminio del acelerante para formar etringita, sin

consumir el yeso del cemento. De esta forma se garantiza que la reacción se dé con un óptimo contenido de sulfato. Esta relación se calcula de acuerdo a la ecuación 4.1.

$$\frac{Al_{(acelerante)}}{SO_4^{-2} (acelerante) + SO_4^{-2} (yeso incorporado)} = 0,66 \quad (4.1)$$

- *El exceso de yeso (YEX)* corresponde al contenido adicional de sulfato para obtener etringita como producto final de la reacción de los iones aluminio del acelerante y de la hidratación del C₃A. El contenido de yeso necesario para ese propósito se calcula mediante la ecuación 4.2.

$$\frac{Al_{(acelerante)} + Al_{(C_3A)}}{SO_4^{-2} cemento + SO_4^{-2} acelerante + SO_4^{-2} yeso incorporado} = 0,66 \quad (4.2)$$

En pastas la incorporación del yeso se da como adición a los demás componentes. Con el fin de mantener constantes las relaciones agua/clinker y acelerante/clinker. En morteros, el yeso se añadió en sustitución del contenido de árido en aras de mantener las relaciones mencionadas con anterioridad, además de la relación sólidos/líquido en la matriz. Esta última sigue la proporción indicada en la ecuación 4.3.

$$\frac{Arido + Yeso incorporado}{Cemento} = 1,7 \quad (4.3)$$

4.2.3. Procedimiento de producción

El procedimiento de producción manual de pastas sigue lo descrito en el apartado 3.2.3 del capítulo 3. Con la variante que, en este caso, luego de introducir el plastificante y homogenizar la mezcla, se introduce el yeso y se mezcla con el equipo tipo vortex durante 15 segundos suplementarios. La mezcla se detiene por un plazo de 1 h, y el acelerante se añade a la mezcla mediante una jeringa de precisión, para proseguir con el mezclado manual. En las mezclas tipo REF, al no introducirse dosis adicionales de yeso, se añadieron 15 segundos de mezclado con el fin de homogenizar los tiempos.

A diferencia del capítulo 3, en este capítulo se realizaron ensayos en pastas proyectadas. El procedimiento de producción se inicia con la colocación del cemento en la mezcladora (planetaria tipo 65/2 K-3), sobre el que se vierte el 90% del agua destilada. El último 10% del agua destilada se mezcla con el superplastificante y se coloca dentro de la mezcladora. En total este proceso toma 4 minutos. Por último, el yeso adicional se incorpora en la mezcladora (en movimiento) y se continúa el proceso durante 4 minutos más. La mezcla se traslada hasta una cámara climática donde se mantiene durante 1 h a una temperatura controlada de 20 °C, posterior a ello se realiza el proceso de proyección.

En las pastas referencia se añadieron 4 minutos al proceso de mezclado con el objetivo de homogenizar los tiempos.

En el caso de morteros el procedimiento de producción fue únicamente para matrices proyectadas. Es por ello que se sigue el procedimiento del capítulo 3, apartado 3.2.3. Con la variante que luego de incorporado y homogenizado el superplastificante con la mezcla, se añade el yeso que previamente se había mezclado con el árido. Una vez preparadas las mezclas, se trasladan hasta una cámara climática siguiendo el proceso descrito en el mezclado de pastas proyectadas.

4.2.4. Descripción de ensayos

En la tabla 4.4 se muestran los ensayos realizados, tanto en la caracterización química, como en la obtención de propiedades mecánica. El origen del tiempo se considera el momento de la introducción del acelerante. Por otro lado, se definieron los tipos de matrices para los ensayos según el objetivo de caracterización. Cabe destacar que el único ensayo realizado en pastas mezcladas manualmente es el DRX en continuo. Esto se debe a que este ensayo se realiza en pastas en estado fresco y se hace imposible la proyección directamente en un porta muestras.

Tabla 4.4 Ensayos realizados en pastas y morteros.

Caracterización	Test	Edad	Matriz	Espécimen	Referencia
Química	DRX en continuo	0-48 h y 28 días	Pasta manual	Pasta fresca	[23]
	DRX en pastas proyectadas	15 min y 1,3,12 h	Pasta proyectada	Congelada y molida	[23]
	Calorimetría Isotérmica	0-24 h	Mortero proyectado	Mortero fresco	[23]
	Microscopía electrónica de barrido	15 min y 12 h	Pasta proyectada	Congelada y liofilizada	[12,16]
Mecánica	Ensayo de penetración	15 min-2 h cada 15 min	Mortero proyectado	Mortero fresco	[39]
	Hincado de clavo	4,6,12 h	Mortero proyectado	Mortero fresco	[40]
	Resistencia a la compresión	1,3,7,28,98 días	Mortero proyectado	Testigos extraídos	[42]
	Porosidad	7,28,98 días	Mortero proyectado	Testigos extraídos	[41]

Los ensayos de calorimetría isotérmica, penetración, hincado de clavo, resistencia a la compresión y porosidad se realizaron siguiendo procedimiento descrito en capítulo 3, en el apartado 3.2.4.

La difracción de rayos X en continuo se realizó en pastas mezcladas manualmente y siguió el mismo procedimiento descrito en la sección 3.2.4 del capítulo 3. Para cuantificar la fase amorfa se utilizó alúmina (NIST) al 10% sobre el peso del cemento como patrón interno. El ensayo se realizó durante 48 h, luego se extrajeron las muestras las cuales se conservaron en curado sumergido en agua desionizada hasta los 28 días. A los 28 días, las muestras se extrajeron del curado, se molieron hasta un tamaño máximo de 63 μm para su análisis en difracción de rayos X.

El DRX en pastas proyectadas se realizó únicamente en las mezclas con la dosis teórica de yeso y en las referencias, debido a los costos de producción. Este ensayo es un complemento de la difracción de rayos X en continuo y tiene como objetivo identificar si el yeso adicional tiene el mismo efecto en mezclas manuales y proyectadas. Además, este ensayo cuantifica las fases formadas durante la hidratación a los 15 min, 1 h, 3 h y 12 h luego de añadir el acelerante. Para dicho propósito las pastas se congelaron utilizando nitrógeno líquido y así detener su hidratación en las edades mencionadas.

Luego de proyectadas, las muestras se molieron hasta un máximo de 63 μm . Luego se llevaron a un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1. Se utilizó para el análisis, una reflexión con geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ usando la radiación ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) $\text{CuK}\alpha 1$ filtrada con Ni y con detector X'Celerator (longitud activa de $2,122^\circ$) operando a 45 kV y 40 mA. Los diagramas se obtuvieron desde $4^\circ 2\theta$ hasta $80^\circ 2\theta$, usando un paso angular con una anchura de $0,017^\circ 2\theta$ y 50 segundos por paso, con una ranura divergente fija en $0,5^\circ$, con los portamuestras girando a una velocidad de 2 rps. Los diagramas obtenidos en pastas se analizaron semicuantitativamente mediante el método Rietveld utilizando el software X'Pert High Score Plus de PANalytical sin patrón interno. Las fases analizadas son las mismas descritas en el capítulo 3,

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en pastas proyectadas con una edad de 15 minutos y 12 horas. Las pastas analizadas fueron las muestras REF y TEO. Este análisis se realizó en el microscopio JEOL JSM 7100F con un voltaje de 20 kV. Las pastas se congelaron utilizando nitrógeno líquido y así detener su hidratación. El proceso posterior a la congelación se muestra en la figura 4.2, donde se aplicó un proceso de liofilización durante 24 horas (figura 4.2.a) con el objetivo de extraer todo remanente de agua en estado sólido que pudiese hidratar la mezcla una vez descongelada. Se continúa con la aplicación de una película de carbón en una cara fracturada de la muestra liofilizada (figura 4.2.b), la cual es necesaria para la utilización del MEB. La composición química de la muestra analizada se obtuvo mediante el ensayo de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).



Figura 4.2 Proceso de preparación de las muestras (a) liofilización y (b) cara fracturada con carbón

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Difracción de Rayos X en continuo

En el capítulo anterior, se observó que la hidratación de las mezclas proyectadas con acelerantes (REF, en este capítulo) se da con una cantidad insuficiente de sulfatos. Por lo tanto, la discusión se concentra en las diferencias en el comportamiento de las mezclas REF con las TEO e YEX.

La evolución de fases en las pastas con ambos tipos de acelerantes (AF_0.61 y AR_1.30) PA_REF, PAY_TEO, PAY_YEX en las primeras 48 horas se muestra en este sub-apartado. Se sigue el mismo estándar de la sección 3.3.1 del capítulo anterior, en el cual las fases de reacción lenta como la belita y ferrita se omitieron. La figura 4.3 muestra la composición de las fases alita, portlandita y debido a la baja cristalinidad del C-S-H su cuantificación se realizó de manera indirecta con el contenido de amorfo [23].

Tal y como se observa en la figura 4.3.a y 4.3.b, la hidratación de la alita varía en función del contenido de yeso añadido al sistema. En las pastas PARY_TEO y PAFY_TEO se consigue una hidratación con un apropiado contenido de sulfatos. Por ello, la reacción del C_3A con déficit de sulfatos y la consecuente formación de fases AFm previas a la hidratación de la alita se mitigan [23]. En consecuencia, la matriz tiene el suficiente espacio para que se dé la hidratación de la alita y se evite con ello el depósito de la fase AFm en la superficie de la partícula de cemento. Como resultado, se consiguen mayores grados de hidratación de la alita en comparación con las pastas REF.

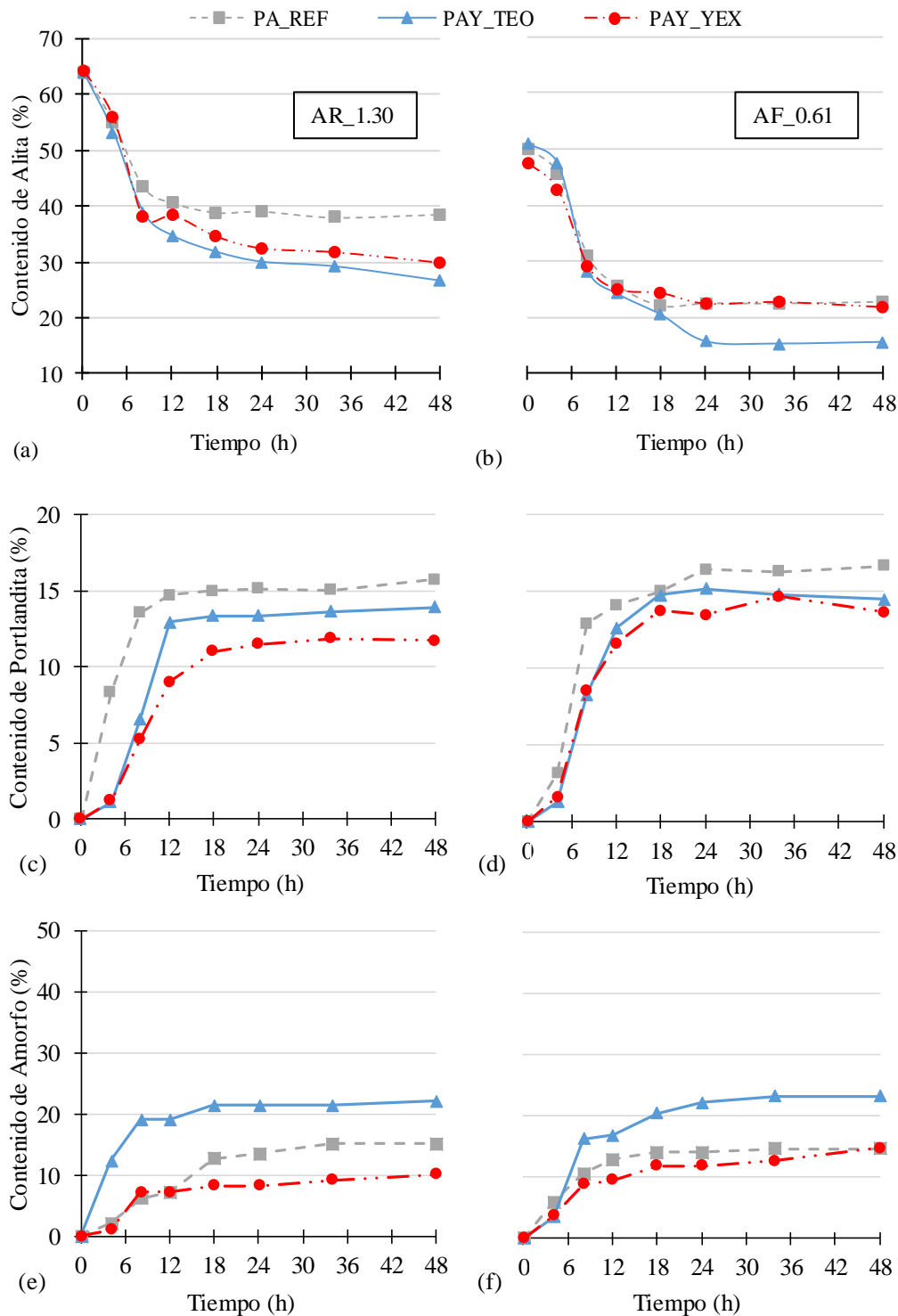


Figura 4.3 Evolución de la alita (a y b), portlandita (c y d) y contenido de amorfo (e y f) en las mezclas con el acelerante AR_1.30 (izquierda) y AF_0.61 (derecha)

En relación a la evolución del contenido de portlandita (en %) en función del tiempo (figuras 4.3.c y 4.3.d) la tendencia es que los tres tipos de mezcla contienen porcentajes muy similares de portlandita. Una tendencia más evidente se observa en la

evolución del contenido de amorfo (en %) en función del tiempo (figuras 4.3.e y 4.3.f) puede verse que la tendencia es una generación mayor de C-S-H en las muestras TEO.

A las 48 horas de evaluación, cuantitativamente las mezclas TEO presentan entre un 1,57-2,18 y 1,46-1,58 veces el contenido de C-S-H de las pastas REF y YEX, respectivamente. La mezcla PARY_TEO presentó la mayor disolución de la alita de las tres mezclas analizadas con el acelerante AR_1.30, lo que ocasiona una mayor formación de C-S-H en este periodo de tiempo. Las muestras con el acelerante AF_0.61 presentan una tendencia similar a las muestras con el acelerante AR_1.30, sin embargo, es menos evidente.

En la tabla 4.5, se presentan las *velocidades de variación de las fases* (Alita, CH y C-S-H) de cada una de las mezclas, en tres periodos de evaluación (0-4, 4-12 y 12-48 horas). El criterio para la selección de dichos periodos de evaluación es el mismo que se utilizó para el capítulo anterior, apartado 3.3.1.

Tabla 4.5 Evolución de las fases alita, portlandita (CH) y C-S-H

Edad de evaluación (h)	Fase	AR_1.30 (g/h)			AF_0.61 (g/h)		
		REF	TEO	YEX	REF	TEO	YEX
1° 0-4	Alita	-2,19	-2,62	-2,07	-1,10	-0,92	-1,20
	CH	2,04	0,28	0,29	0,78	0,32	0,40
	C-S-H	0,53	3,03	0,27	1,46	0,88	0,91
2° 4-12	Alita	-1,76	-2,29	-2,16	-2,45	-2,86	-2,20
	CH	0,79	1,46	0,97	1,36	1,40	1,23
	C-S-H	0,63	0,84	0,77	0,87	1,64	0,73
3° 12-48	Alita	-0,06	-0,22	-0,24	-0,08	-0,24	-0,09
	CH	0,03	0,03	0,08	0,07	0,05	0,06
	C-S-H	0,22	0,08	0,08	0,05	0,18	0,14

En la 1ª edad de evaluación de 0-4 horas, la mezcla busca aumentar la concentración de iones calcio favoreciendo la disolución de la alita. Por el contrario, la incorporación del acelerante, como se observó en el capítulo 3, varía el sistema disminuyendo el grado de hidratación de la alita. A partir de la disolución de la alita se da la formación de portlandita y de C-S-H.

En la formación de la portlandita, se presentan variaciones según el contenido de yeso y son más evidentes en las muestras con el acelerante AR_1.30. La muestra PAR_REF presenta entre 7,0 y 7,5 la tasa de formación de portlandita si se le compara con PARY_TEO y PARY_YEX, respectivamente. En el caso de las muestras con el acelerante AF_0.61 la adición de yeso parece tener el mismo efecto en la tasa de formación de portlandita que tiene en las muestras con AR_1.30, pero en menor grado. La tasa de formación de portlandita en las pastas tipo PAF_REF es de entre 1,9 y 2,5

veces las de PAFY_TEO y PAFY_YEX, respectivamente. Se observa que, en etapas iniciales, las pastas REF generan más portlandita que los tipos TEO y YEX y una de las posibles causas es que con la incorporación de yeso, la fase mayoritaria que se forme sea el C-S-H y no la portlandita.

La evolución del C-S-H en la primera edad de evaluación muestra diferencias según el acelerante y el contenido de yeso. Con el acelerante AR_1.30, las pastas tipo TEO evidenciaron una tasa de formación del C-S-H de 5,69 y 11,07 veces con respecto a las pastas REF y YEX, respectivamente. Un comportamiento similar, pero en menor grado, tuvieron las pastas con acelerante AF_0.61 donde las pastas tipo TEO mostraron una tasa de formación de entre 1,66 y 1,59 en comparación con las pastas REF y YEX, respectivamente. Por ende, se confirma que al incorporar la dosis teórica de yeso ocasiona una mayor generación de la fase C-S-H en detrimento de la portlandita.

En la 2ª edad de evaluación (4-12 horas), que corresponde a la fase de hidratación principal de la alita, se observa que las mezclas TEO poseen la mayor velocidad de disolución. Las mezclas TEO también presentan la mayor tasa de formación de portlandita con 1,86 y 1,03 veces la registrada por las pastas tipo REF y YEX. Por otro lado, en los resultados de la tasa de formación del C-S-H también las muestras TEO presentan mejores resultados, evidenciando una hidratación mayor de la alita en comparación con lo observado en otras mezclas. La mayor tasa de formación de portlandita y C-S-H en las muestras TEO se debe a la incorporación de yeso en la mezcla. Dicha incorporación, favorece en este periodo la disolución de la alita y en consecuencia aumentan las tasas de formación tanto de portlandita y de C-S-H.

En la 3ª edad de evaluación (12-24 horas), que es posterior al pico principal de hidratación de la alita, se observa una disminución de la actividad de hasta llegar a valores cercanos a cero. La formación de portlandita y C-S-H disminuye y la tasa de hidratación es aproximadamente cero.

Como complemento de lo anterior, en la figura 4.4 se presenta la tasa de variación de las fases yeso, etringita y AFm en las primeras 48 horas de hidratación. En dicha figura se observa los periodos de tiempo donde se consume el contenido de yeso. De dicho contenido dependerá la formación de etringita y de la fase AFm.

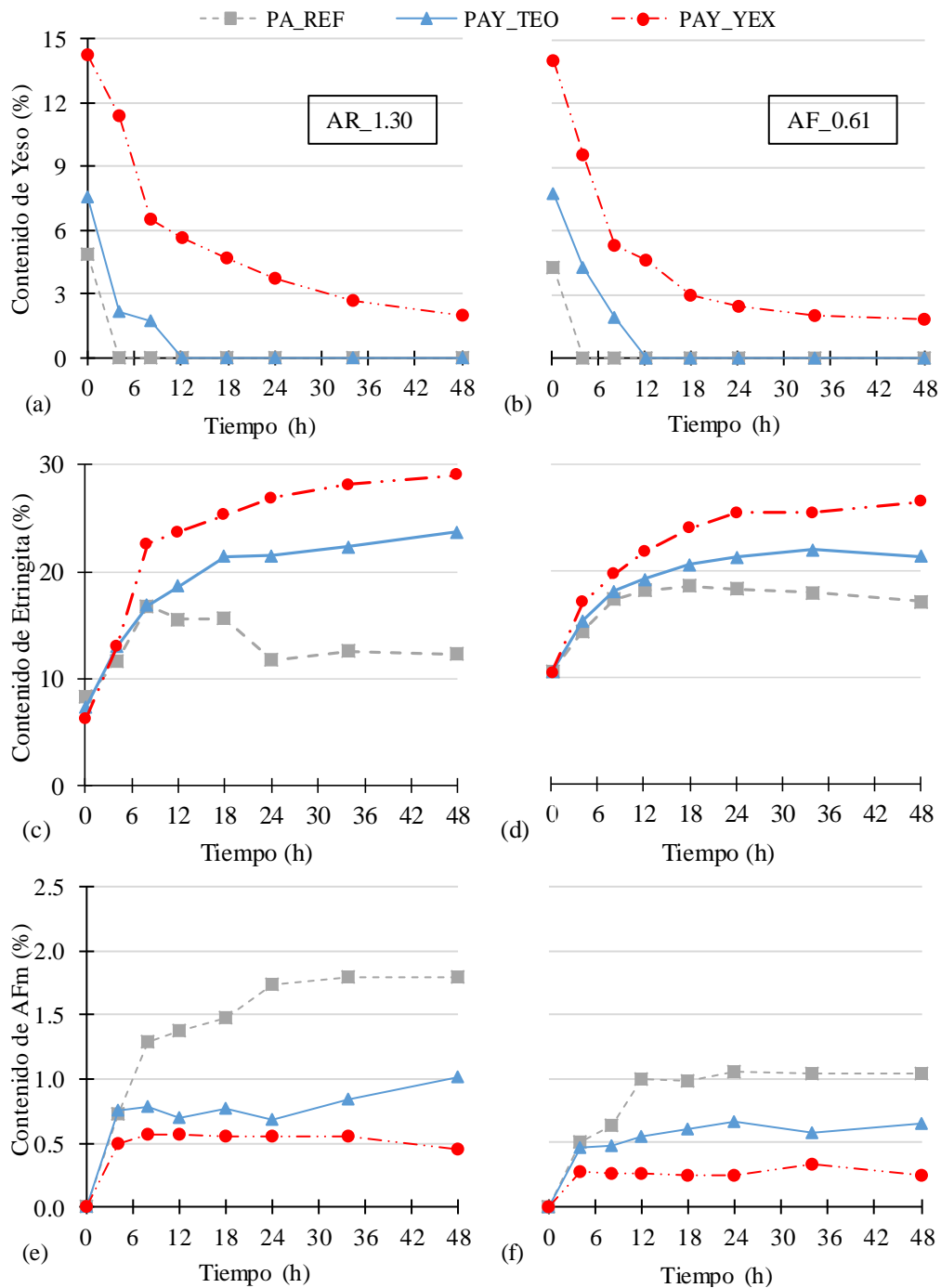


Figura 4.4 Evolución del yeso (a y b), etringita (c y d) y fase AFm (e y f) en las mezclas con el acelerante AR_1.30 (izquierda) y AF_0.61 (derecha)

En la figura 4.4 puede verse que el *consumo de yeso* (figuras 4.4.a y 4.4.b) es total antes de las 4 horas de hidratación, para las pastas REF. En las muestras TEO de la figura 4.4.a y 4.4.b, el yeso se consume totalmente hasta las 12 horas de hidratación; mientras que, en el caso de las muestras YEX el remanente de yeso es cercano al 2% de la muestra a las 48 horas. Dicha tendencia es similar con ambos tipos de acelerantes y se debe a la mayor disponibilidad de yeso que se encuentra en las mezclas tipo TEO y YEX.

Con respecto a la *formación de etringita* (figuras 4.4.c y 4.4.d), esta varía en función del contenido de yeso, por ende, las pastas tipo YEX y TEO presentan mayor formación. Además, se encontró que en las pastas tipo REF se evidencia un descenso del contenido porcentual a partir de las 18 horas, situación que no se presenta en las pastas YEX y TEO. En las mezclas con menor contenido de yeso tiene lugar una escasez de sulfatos lo que conduce a una formación de la fase AFm. En cambio, en mezclas con mayor contenido de yeso esa formación de AFm se reduce o incluso podría tender a cero.

En el *contenido de las fases AFm*, (figura 4.4.e y 4.4.f) se observa una formación mayor en las pastas REF con respecto a las pastas TEO y YEX. Las muestras YEX se diseñaron para que la fase etringita fuera estable, sin embargo, existe una formación de menos de un 0,5% de la fase AFm. Esto se debe a que la formación inicial de etringita provoca un rápido endurecimiento y llenado de espacios que deja parte del sulfato inaccesible. En otras palabras, podrían existir zonas localizadas en la mezcla en las que el contenido de sulfato fuera inferior y favoreciera la formación de fases AFm.

En la tabla 4.6 se muestran las tasas de variación de las fases de la figura 4.4 (Yeso, AFt y AFm) para cada una de las pastas, correspondientes a los dos tipos de acelerantes utilizados (AR_1.30 y AF_0.61). Se identifica la rápida tasa de consumo del yeso en las mezclas tipo REF.

Tabla 4.6 Evolución de las fases etringita y AFm

Periodos de evaluación (h)	Fase	AR_1.30 (g/h)			AF_0.61 (g/h)		
		REF	TEO	YEX	REF	TEO	YEX
1° 0-4	Yeso	-1,19	-1,32	-0,70	-1,05	-0,86	-1,10
	AFt	0,82	1,40	1,66	0,93	1,17	1,60
	AFm	0,18	0,18	0,12	0,12	0,11	0,07
2° 4-12	Yeso	0,00	-0,27	-0,71	0,00	-0,52	-0,62
	AFt	0,49	0,70	1,33	0,46	0,48	0,58
	AFm	0,08	0,00	0,01	0,06	0,01	0,00
3° 12-48	Yeso	0,00	0,00	-0,10	0,00	0,00	-0,08
	AFt	-0,09	0,14	0,15	-0,03	0,06	0,13
	AFm	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00

En la *1ª edad de evaluación de 0-4 horas*, la mezcla inicia la disolución del yeso y la formación de etringita. Las pastas tipo YEX poseen la mayor tasa de formación de etringita, seguidos de las pastas TEO y las REF, por ende, se identifica que la tasa de formación varía en función del contenido de yeso en el medio. La disolución del contenido adicional de yeso incorporado a las mezclas proporciona una mayor disponibilidad de sulfato en el medio. El sulfato reacciona con el aluminio adicional incorporado por los acelerantes permitiendo la formación de mayor cantidad de etringita.

La tasa de formación de la fase AFm en esta etapa es inversamente proporcional al contenido de yeso. Esto como consecuencia de que la hidratación del C₃A se da con una mayor disponibilidad de sulfato en el medio, lo cual hace que la fase formada sea etringita y no AFm. Entre los tipos de acelerante es destacable que en la mezcla MAF_REF la tasa de formación de la fase AFm es menor que en la mezcla MAR_REF, esto se debe a la incorporación de sulfato en la composición química del acelerante AF_0.61.

En la 2ª edad de evaluación (4-12 horas) el yeso se agotó en las pastas tipo REF, lo que provoca que la tasa de formación de etringita se desacelere. A pesar de ello, en las pastas REF se continua con la formación de etringita debido a que aún hay residuo de sulfato disuelto en el medio, sin embargo, el yeso como compuesto cristalino se agotó antes de las 4 h. Otra razón es que la tasa de formación de etringita mermara debido a su reducción de contenido en beneficio de la formación de la fase AFm.

Por otro lado, en las pastas tipo TEO y YEX la tasa de formación de etringita disminuye al irse endureciendo la matriz y consumiendo las fuentes de sulfato. A pesar de ello, la tasa de formación de la fase AFm en las mezclas TEO y YEX es cercana a 0. Evidenciando que en este periodo hay una baja formación de la fase etringita y una escasa formación de la fase AFm.

En la 3ª edad de evaluación, se observa en las pastas tipo REF una baja reducción en el contenido de la fase etringita y por ende una tasa de formación baja de la fase AFm. Esto se debe a que el residuo de iones sulfato se agotó o bien es inaccesible para ser consumido por el sistema. Por lo tanto, la etringita deja de ser una fase estable y forma la fase AFm.

Por otro lado, en las mezclas TEO y YEX se observa una formación de etringita cada vez menor debido a que el sulfato disponible es cada vez menos e inaccesible. Sin embargo, no hay evidencia de formación de AFm en este periodo. Evidenciando que en este periodo el sulfato adicional estabiliza la etringita mermando la formación de fase AFm.

En la figura 4.5 se muestra el contenido de fases en las pastas PAR_REF, PARY_TEO, PARY_YEX, PAF_REF, PAFY_TEO y PAFY_YEX a los 28 días de hidratación. En ella puede verse que a los 28 días hay un mayor contenido del C-S-H y portlandita en las muestras TEO. En consecuencia, en las muestras TEO se encontró el menor porcentaje de alita debido a una mayor hidratación de esta.

Se observa en la figura 4.5 que las muestras tipo TEO presentan el menor porcentaje de alita en el sistema. Por lo tanto, se confirma la tendencia inicial donde la

alita se consumía a una tasa más elevada que las muestras tipo REF y YEX. El consumo de una mayor cantidad de alita, beneficia la formación de las fases portlandita y C-S-H. El contenido de portlandita en las mezclas tipo TEO es 1,11 y 1,20 veces mayor que en las mezclas REF y YEX, respectivamente. Además, en el caso del C-S-H, el contenido es mayor en las mezclas tipo TEO, donde dichas mezclas presentan un contenido 1,26 y 1,49 veces mayor que las mezclas REF y YEX, respectivamente. La mayor formación de fases tipo portlandita y C-S-H podría incidir en garantizar mayores resistencias a los 28 días.

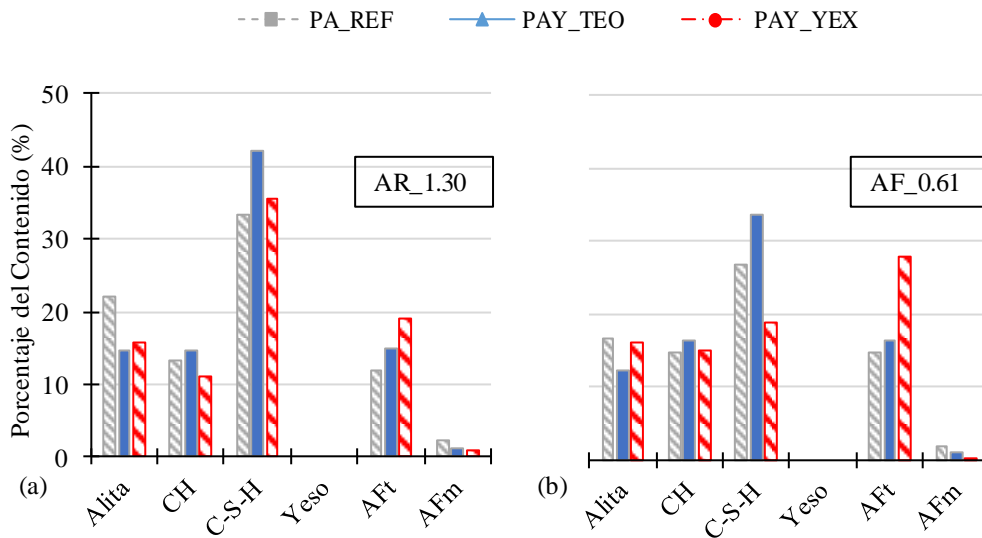


Figura 4.5 Evolución de las fases de las mezclas con el acelerante (a) AR_1.30 y (b) AF_0.61

A los 28 días de hidratación no se encuentra yeso en las mezclas. Como consecuencia podría desprenderse que el riesgo del ataque sulfático interno, causado por el yeso remanente, es despreciable en las muestras analizadas. El contenido de etringita de las muestras YEX es mayor que el encontrado en las muestras TEO y REF. Por lo tanto, se corroboran los resultados obtenidos en las primeras 48 h, donde, el contenido de etringita varía en función del contenido de yeso en el sistema. La etringita se mantiene estable en el tiempo al haberse formado en un sistema con sulfato disponible.

Las muestras de referencia presentan un contenido mayor de fase AFm, entre un 1,66 y 2,06 veces, el valor correspondiente a las muestras TEO y esta diferencia crece hasta un 2,82 y 5,73 veces para las muestras YEX. Dicha diferencia recae en que el sistema, al contener una dosis mayor de yeso fomento la formación de etringita en detrimento de la fase AFm. Las muestras con mayor dosis de yeso son las que precisamente contiene mayor contenido de etringita y menos contenido de fase AFm. Por otro lado, una menor formación de las fases AFm en el sistema podría incidir en una reducción del riesgo ante un ataque sulfático externo.

4.3.2. Difracción de Rayos X en pastas proyectadas

La evolución en 12 horas de la composición de fases en pastas proyectadas se muestra en la figura 4.6. Al igual que en el análisis del ensayo de DRX en continuo, en dicha figura solo se muestran las fases alita (figura 4.6.a), portlandita (figura 4.6.b), etringita (figura 4.6.c) y yeso (figura 4.6.d). Al ser una pasta proyectada y congelada, no fue posible la inclusión de un patrón para evaluar la cantidad de amorfo. Por lo tanto, la cuantificación del C-S-H no fue posible.

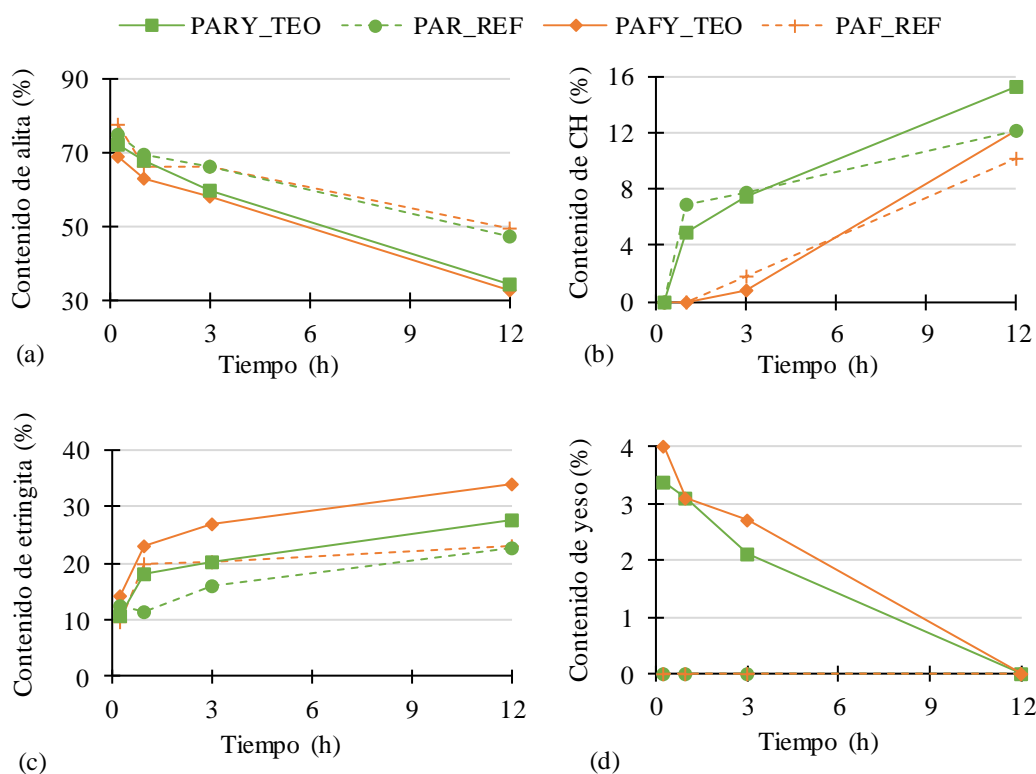


Figura 4.6 Porcentaje de las fases principales de las pastas: (a) alita (b) portlandita (c) etringita (d) yeso

Las tendencias de la formación de fases en la figura 4.6 son consistentes con las descritas en los resultados de DRX en continuo. Tal como se ha apreciado, la incorporación adicional de yeso incide en la hidratación de la alita mediante el control de la reacción del C_3A . A las 12 h de incorporado el acelerante se observa que el contenido de alita es menor en las pastas tipo TEO, además, dicho resultado es independiente del tipo de acelerante utilizado.

En la figura 4.b, a las 12 h, el contenido de portlandita en las mezclas tipo TEO fue de 1,21 a 1,26 veces mayor que las mezclas tipo REF. La formación de portlandita se incrementa debido a que se alcanzan mayores grados de hidratación de la alita. En las mezclas PARY_TEO y PAR_REF la formación de portlandita es mayor con respecto a

las mezclas PAFY_TEO y PAF_REF. La diferencia entre dicha formación es debido a que el acelerante AR_1.30 contiene dentro de su composición química una dosis de NaOH, lo cual incrementa la concentración de iones OH^- , promoviendo así la precipitación de portlandita [23].

La figura 4.6.c muestra que la formación de etringita es mayor en muestras donde se incorpora yeso adicional. La introducción del yeso regula el rápido consumo de sulfato causado por los acelerantes y favorece la formación de etringita, obteniéndose resultados similares a los presentados por [12]. Además, el consumo total del yeso ocurre de manera similar en las mezclas cuyo procedimiento de producción se realizó manualmente o proyectado, en las mezclas tipo REF el yeso se detectó posterior a los 15 minutos y en las mezclas TEO a las 12 horas.

A 1 hora de hidratación, los contenidos de etringita con respecto a las pastas PARY_TEO y PAFY_TEO son 1,6 y 1,2 veces mayores que las pastas equivalentes PAR_REF y PAF_REF, respectivamente. El efecto inicial del yeso en la formación de etringita es mayor en las pastas PARY_TEO debido a la ausencia de sulfatos en la formulación del acelerante empleado. Por otro lado, la formación de etringita se mantiene constante hasta las 12 h de añadido el acelerante y esto puede repercutir de manera directa en las propiedades mecánicas iniciales de la mezcla proyectada.

4.3.3. Calorimetría isotérmica

La figura 4.7 muestra las curvas de flujo de calor de las 6 mezclas de mortero en función del tiempo. Las figuras 4.7.a y 4.7.b expone el flujo de calor de los morteros entre las 0 y 24 horas y en detalle las figuras 4.7.c y 4.7.d muestran el mismo flujo de calor reducido a las primeras 0,5 h luego de añadido el acelerante. Dentro de las curvas de las figuras 4.7.a y 4.7.b se resalta la segunda formación de etringita. Por otro lado, la tabla 4.7 muestra los puntos característicos de la curva de calor, calculados a partir del procedimiento estipulado por [12].

En las figuras 4.7.a y 4.7.b se identifica el pico principal de hidratación de los morteros en estudio, donde sobresale un hombro en cada una de las curvas que se identifica como la segunda formación de etringita. En los morteros tipo REF, el hombro relacionado con parte de la hidratación del C_3A se superpone con el pico generado por la hidratación de la alita, indicando que este proceso sucede antes o simultáneamente. Por lo tanto, se puede concluir que en los morteros tipo REF, el máximo flujo de calor y la velocidad de reacción del pico principal es mayor porque el resultado del área bajo la curva combina el proceso de hidratación de la alita y del C_3A . Debido a que la hidratación del C_3A en los morteros TEO y YEX sucede luego del máximo del pico principal, el flujo de calor máximo y la velocidad se reducen.

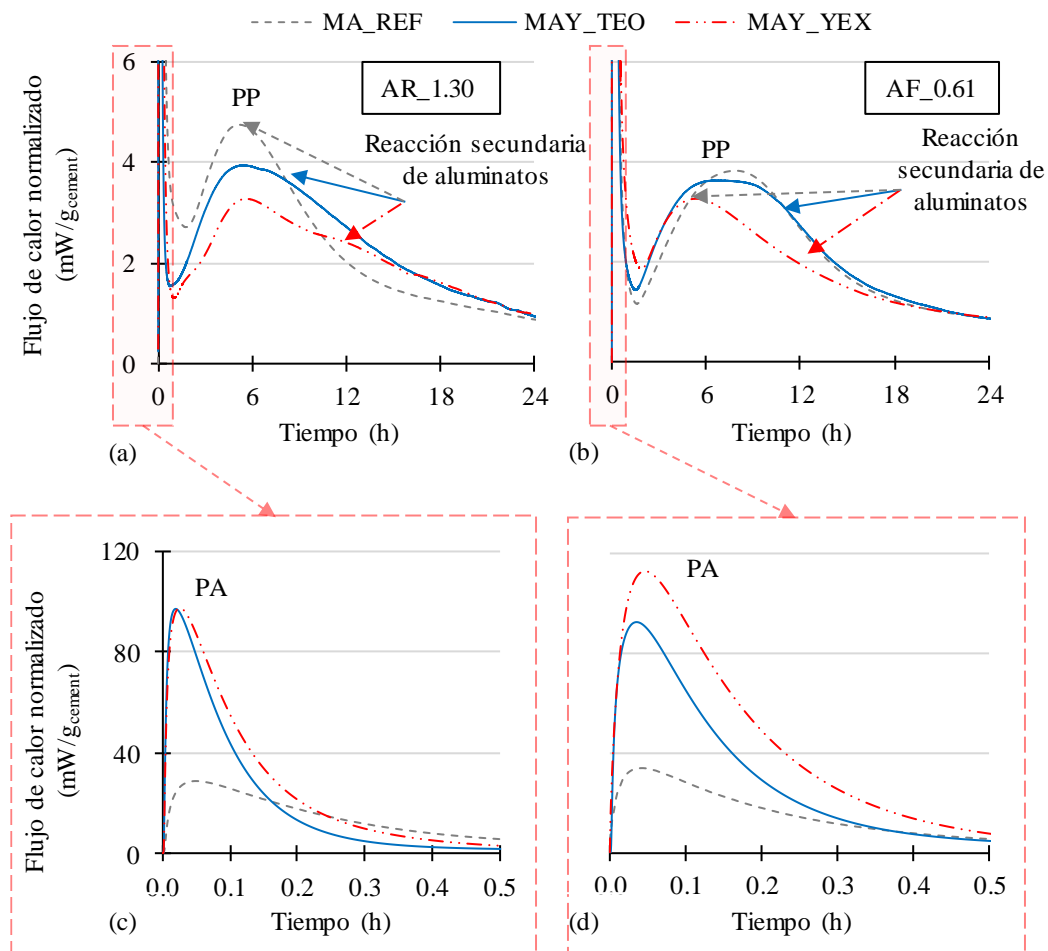


Figura 4.7 Curvas de flujo de calor de en morteros desde 0 a 24 h con acelerante (a) alcalino y (b) libre de álcalis desde 0 hasta 24 h en morteros con acelerante (c) alcalino y (d) libre de álcalis

Tabla 4.7 Puntos característicos de las curvas de flujo de calor

Mezcla de Mortero	Pico del Acelerante (PA)			Pico Principal (PP)			Energía liberada en 24 h (J/g) ⁽³⁾
	Punto Máximo (mW/g)	Pendiente (mW/g*h)	Energía liberada (J/g) ⁽¹⁾	Punto Máximo (mW/g)	Pendiente (mW/g*h)	Energía liberada (J/g) ⁽²⁾	
MAR_REF	28,80	576,06	28,05	5,24	0,51	174,41	202,73
MARY_TEO	96,99	4974,66	39,91	4,02	0,51	197,30	204,11
MARY_YEX	97,34	3796,31	49,96	3,45	0,42	168,59	177,35
MAF_REF	33,71	693,60	27,33	3,83	0,47	160,77	186,87
MAFY_TEO	92,16	2632,03	54,96	3,63	0,42	171,07	192,40
MAFY_YEX	112,55	2206,56	67,36	3,27	0,39	138,73	171,88

⁽¹⁾ La energía liberada corresponde al área bajo la curva de flujo de calor entre las 0 y 0,5 horas.

⁽²⁾ La energía liberada corresponde al área bajo la curva desde el fin del periodo de inducción hasta donde el flujo de calor alcanza un valor de 1,1 mW / g de cemento en el periodo de desaceleración.

⁽³⁾ La energía liberada corresponde al área bajo la curva de flujo de calor hasta 24 horas menos la energía del pico de acelerante.

La energía liberada en el pico principal es mayor en las mezclas MARY_TEO y MAFY_TEO. El uso de la cantidad teórica de yeso favorece la hidratación de la alita, ya que se evita el llenado temprano de espacios por parte de la formación de la fase AFm. Por lo tanto, las muestras tipo TEO logran un grado de hidratación más alto que los morteros REF y TEO durante el pico principal. Al alcanzar un grado de hidratación más alto, es posible que las muestras TEO alcancen mayores resistencias mecánicas.

De las mezclas evaluadas, el tipo de mezcla que liberó menos energía durante el pico principal de hidratación fueron las mezclas denominadas YEX. La energía liberada durante el pico principal de hidratación es la más baja debido a que la inclusión de la dosis de yeso fue tan alta que la disolución de la alita se afectó por el efecto del ion común (Ca^{2+}). Dicho efecto incide en la disolución de la alita reduciendo su solubilidad. Además, el alto porcentaje de formación de etringita durante la reacción del acelerante (ver figura 4.4), redujo el espacio en la matriz para alcanzar un porcentaje mayor de hidratación de la alita.

También se identifican diferencias de la hidratación de la alita en función del tipo de acelerante empleado. El flujo de calor, la velocidad de reacción y la energía liberada en el pico principal de hidratación son menores en las mezclas con acelerantes libres de álcalis que en las equivalentes con acelerante alcalino. Este comportamiento podría estar asociado a que los morteros con acelerante libre de álcali presentan mayores energías liberadas durante la hidratación del acelerante. Dicha situación es evidencia de una formación más rápida de etringita, lo que puede causar que la alita disponga de menos espacio para la hidratación.

En las figuras 4.7.c y 4.7.d que corresponden al pico del acelerante tanto el punto máximo, la energía liberada y la velocidad de reacción varían en función de dos factores. Por un lado, en las mezclas con más yeso habría más sulfato disponible en el medio para reaccionar a la hora de la introducción del acelerante, con lo cual esa reacción siendo exotérmica se liberaría más calor inicialmente. El segundo factor, es que el sistema al consumir parte del yeso, se disolvería más y esa disolución en sí misma es un proceso exotérmico [21].

Analizando el tipo de acelerante, los valores de energía liberada alcanzados por las mezclas con acelerante libre de álcalis son mayores que con el acelerante alcalino. Esto sucede dado que el acelerante libre de álcali dispone de una dosis de sulfato en su composición. Por lo tanto, el incremento de la reactividad del acelerante no depende únicamente de los sulfatos aportados por la disolución del yeso, situación que si ocurre para los acelerantes alcalinos. Como única excepción de la tendencia indicada son los morteros tipo REF, que si bien tienen menor energía liberada, su punto máximo en este pico es mayor en el mortero con el acelerante AF_0.61. Por ende, si bien la energía

liberada no es mayor la velocidad de reacción y el punto máximo de reacción si lo es, evidenciando el efecto del sulfato en el acelerante.

4.3.4. Microscopia electrónica de barrido

La figura 4.8 presenta las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) en las pastas proyectadas PARY_TEO y PAR_REF a los 15 minutos y a las 12 horas a partir de la incorporación del acelerante. Las regiones analizadas por EDS se indicaron con círculo de color rojo en las imágenes. Los resultados del EDS se representaron con las intensidades de cada elemento en la parte superior de cada imagen. Se consideró que los picos de Ca, Si, Al, S y Na corresponden a las energías 3,7;1,8;1,5;2,3 y 1,1 keV, respectivamente. La evaluación de los hidratos de aluminio se basó en la tabla 4.8, la cual se extrajo de los resultados de [23].

Tabla 4.8 Hidrato de aluminio formado según la relación Al/S

Hidrato	Al / S
Sulfatos de calcio + Etringita	<0,67
Etringita	0,67
Etringita + Fases AFm	0,67-2
Fase AFm + hidrogranate	>2,00

La microestructura observada en la pasta proyectada PAR_REF (figura 4.8.a y 4.8.c) es heterogénea. Los hidratos formados por el acelerante a los 15 minutos (figura 4.8.a) tiene una forma de pequeñas agujas y placas con una relación Al/S de 1,2, lo que indica una formación muy temprana de fases AFm junto con etringita. La formación temprana de fases AFm para muestras sin yeso adicional también fue observada en pastas producidas con acelerantes alcalinos en [15,23].

En la figura 4.8.b se observa que cuando el yeso adicional se emplea, la microestructura de la matriz se altera significativamente. Los hidratos en los dos puntos evaluados, tienen una relación Al/S de 0,58 y 0,67, lo que sugiere una relación típica de la etringita con sulfato de calcio y no se observa la presencia de fases AFm. Este resultado, corrobora los resultados obtenidos en las DRX en continuo (figura 4.5) y DRX en pastas proyectadas (figura 4.6), así como en la calorimetría isotérmica (figura 4.7).

A las 12 horas de hidratación, la microestructura observada en las pastas PAR_REF (figura 4.8.c) son hidratos en forma de platos, los cuales están embebidos en la matriz. La relación Al/S de los hidratos encontrados es igual a 0,98, lo que indica presencia de la fase AFm y etringita. Por otro lado, no se identificó la fase AFm en las muestras PARY_TEO (Al/S=0,62) a las 12 h (figura 4.8.d), lo que indica que durante este periodo de tiempo (15 min – 12 h) no hay evidencia de la reacción del C₃A con insuficiencia de sulfatos.

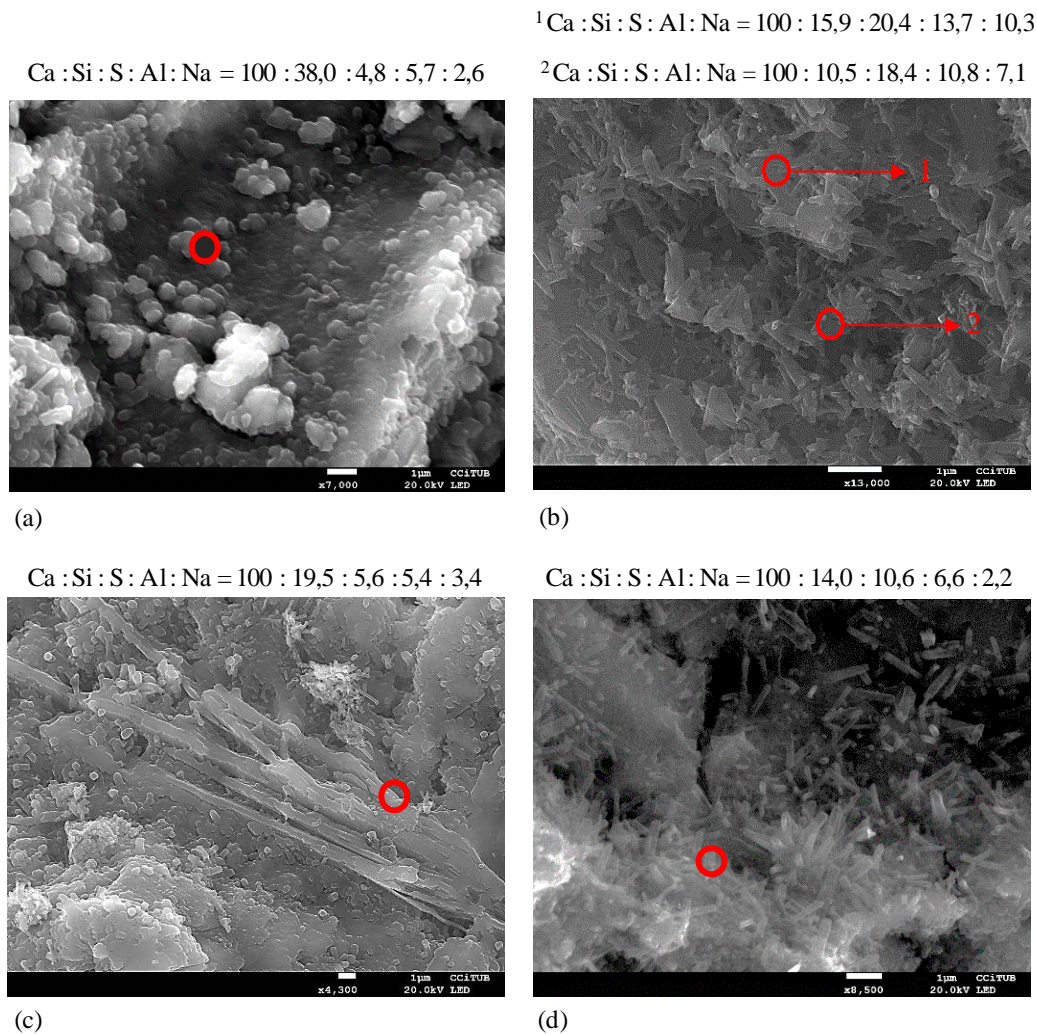


Figura 4.8 Microestructura a los 15 minutos y a las 12 horas de las mezclas (a) (c) PAR_REF y (b) (d) PARY_TEO, respectivamente.

La figura 4.9 muestra la microestructura mediante el análisis MEB de las pastas PAFY_TEO y PAF_REF a los 15 minutos y a las 12 horas luego de la adición del acelerante. Las regiones y resultados de los análisis EDS se muestran siguiendo el mismo procedimiento que en la figura 4.8. En la figura 4.9, se destaca la ausencia del sodio, el cual si se encontró en los resultados de la figura 4.8.

La figura 4.9.a muestra en la pasta PAF_REF una mezcla de fases AFt y AFm ($\text{Al/S}=0,98$) a los 15 minutos de hidratación. Por otro lado, en la figura 4.8.b los hidratos encontrados en la mezcla PAFY_TEO etringita ($\text{Al/S}=0,60-0,64$). La tendencia se mantiene hasta las 12 horas con relaciones Al/S de 0,51 y 0,72 en las mezclas PAFY_TEO y PAF_REF, respectivamente.

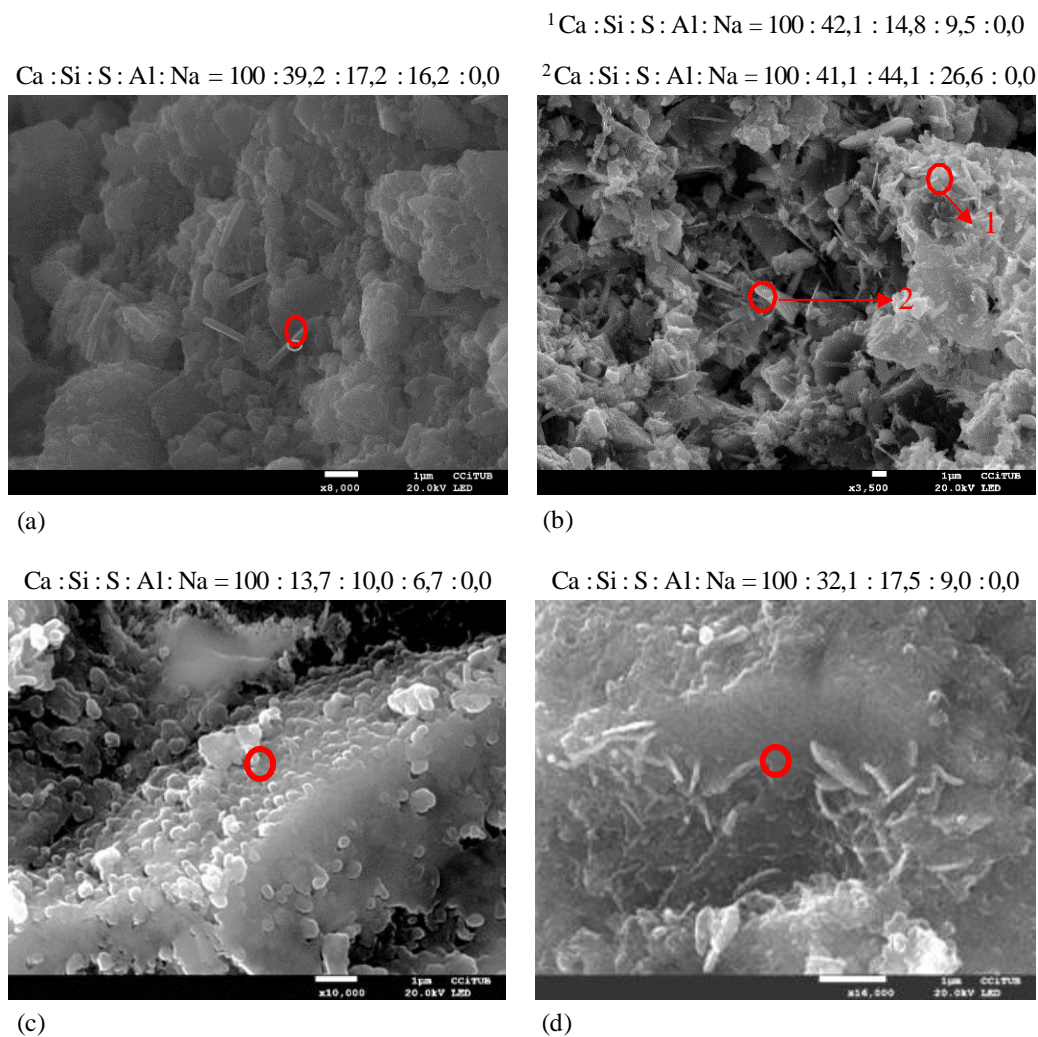


Figura 4.9 Microestructura a los 15 minutos y a las 12 horas de las mezclas (a) (c) PAF_REF y (b) (d) PAFY_TEO, respectivamente.

Los resultados de la figura 4.9, son similares a los encontrados con las mezclas que utilizaron un acelerante alcalino, donde los hidratos identificados en la mezcla PARY_TEO se trataban de etringita y en la mezcla PAR_REF se trataban de AFm y etringita. Entre las mezclas con distintos tipos de acelerante, la principal diferencia encontrada fue la presencia de sodio en las mezclas con el acelerante alcalino. Este tipo de acelerante presenta una dosis elevada de NaOH para mantener un pH superior a 12. La presencia de sodio en una matriz hace que aumente su porosidad al variar la composición del C-S-H y fases AFm [59,60].

En la presencia de dosis de sodio superiores a 0,40 mol/L, la fase AFm que se forma es conocida como fase U [41]. El acelerante AR_1.30 utilizado, según la tabla 4.2, provee a la mezcla un contenido de sodio igual a 0,41 mol / L. La fase U pertenece al grupo de estructuras laminadas de manera hexagonal o pseudo-hexagonal como el AFm, donde el sodio está presente entre las láminas. La presencia del sodio entre las láminas,

incrementa la distancia interlaminar de los cristales [41]. Este resultado indica que al tener fases AFm más solubles en agua, los acelerantes que tengan sodio en su composición pueden ser más susceptibles a un ataque sulfático externo.

4.3.5. Resistencia a la penetración

La figura 4.10 muestra el promedio de los resultados de la resistencia a penetración medida entre los 15 y 120 minutos desde de la inclusión del acelerante en la proyección. Este periodo de tiempo coincide con el pico del acelerante (PA) en las curvas de flujo de calor (figura 4.7).

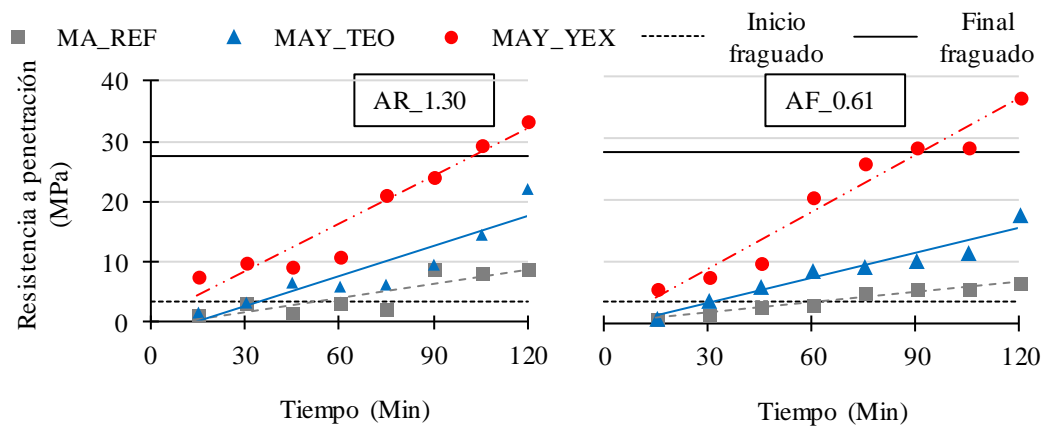


Figura 4.10 Resultados promedio de la resistencia a penetración en morteros proyectados con un acelerante (a) alcalino y (b) libre de álcalis.

Según los resultados de la figura 4.10, el desarrollo de las propiedades mecánicas en tempranas edades depende de la incorporación de yeso adicional. Tal y como se analizó en los resultados de DRX en continuo (figura 4.4) y la calorimetría isotérmica (figura 4.7), la formación de etringita en matrices aceleradas depende de la disponibilidad de iones sulfato en el medio. Dicha observación se confirma con los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia a la penetración, donde las mezclas con mayor cantidad de yeso, tuvieron las resistencias a penetración más altas y las mayores velocidades de desarrollo de resistencia.

Adicionalmente, la tabla 4.9 destaca los puntos característicos de las curvas y los tiempos de fraguado. Se identifica que las mezclas tipo YEX presentan la resistencia a la penetración más alta, seguidas de las mezclas tipo TEO y las REF.

Tabla 4.9 Puntos característicos de las curvas resistencia a la penetración

Mezcla de Mortero		Pendiente de la curva (MPa/h)	^(a) ^(b) Tiempo de inicio de fraguado (h)	^(a) ^(b) Tiempo de final de fraguado (h)
AR_1.30	REF	0,26	0,86	> 2,00
	TEO	0,17	0,60	> 2,00
	YEX	0,08	< 0,25	1,72
AF_0.61	REF	0,31	1,00	> 2,00
	TEO	0,14	0,51	> 2,00
	YEX	0,06	< 0,25	1,52

^(a) Según estimaciones calculadas a partir de la ecuación de la curva.

^(b) Tiempo a partir de la inclusión del acelerante durante la proyección entre las 0,25 y 2 horas.

Los efectos del desarrollo temprano de resistencia se observan en los tiempos de inicio y finalización de fraguado. Los morteros tipo YEX obtuvieron periodos de inicio de fraguado inferiores a 0,25 h, mientras que en los morteros tipo TEO y REF los tiempos de inicio de fraguado fueron de alrededor de 0,60 y 1,00 h, respectivamente. Al finalizar el ensayo, las mezclas tipo YEX fueron las únicas que alcanzaron el final del fraguado durante este periodo de evaluación, evidenciando la influencia de la incorporación adicional de yeso.

4.3.6. Hincado de clavo

La figura 4.11 muestra los resultados promedio de la resistencia indirecta a la compresión a los 4, 6 y 12 horas después de incorporar el acelerante. Este periodo de tiempo corresponde al pico principal de hidratación (PP) en la calorimetría isotérmica (figura 4.7). Los resultados obtenidos en este ensayo están significativamente influenciados por la dosis de yeso en la matriz.

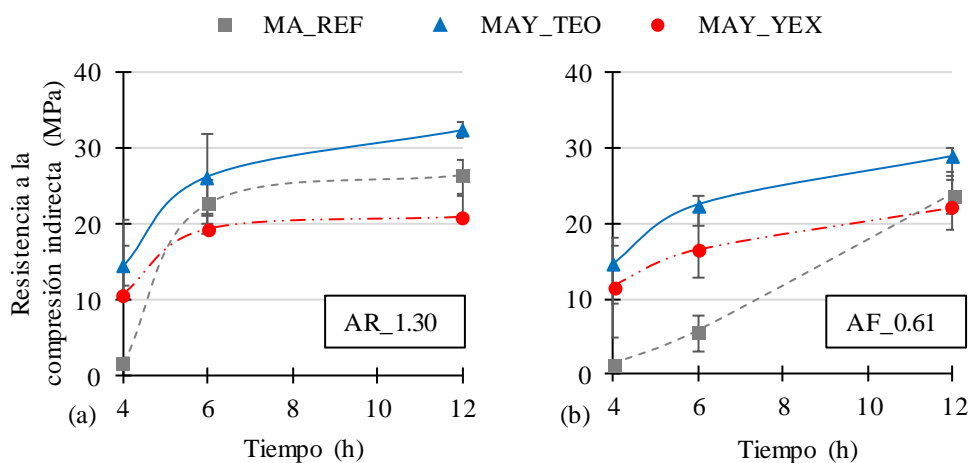


Figura 4.11 Resultados promedio de resistencia indirecta a la compresión en morteros proyectados con acelerantes (a) alcalino y (b) libre de álcalis

Los resultados obtenidos en este ensayo están significativamente influenciados por el contenido de yeso en la matriz. Con ambos tipos de acelerante, las mezclas tipo TEO presentan los resultados más altos de resistencia a la compresión indirecta durante el periodo analizado. Esto ocurre debido a que la hidratación del C_3A no se da previo a la hidratación de la alita en los morteros que poseen la dosis teórica de yeso. Evitando así, menores porcentajes de alita hidratada como consecuencia de la formación temprana y depósito de la fase AFm.

A las 4 h, los morteros tipo YEX presentan los mayores resultados de resistencia indirecta a la compresión con respecto a los morteros REF. Lo cual es producto de que la etringita formada es mayor como consecuencia de que la reactividad del acelerante se estimuló con la inclusión de dosis adicionales de yeso. Conforme la hidratación avanza, la tendencia en los resultados se invierte debido a un posible exceso de porosidad causado por un rápido fraguado en las mezclas YEX.

La resistencia mecánica entre las 4 y las 12 h es directamente proporcional a la velocidad de reacción observada en el pico principal de hidratación en la calorimetría isotérmica (figura 4.7). Las mezclas tipo TEO presentan una mayor resistencia mecánica durante el periodo analizado, como resultado de mayores grados de hidratación de la alita. A las 12 h de añadido el acelerante, las mezclas tipo YEX presentan los resultados más bajos de resistencia indirecta a la compresión debido a que se afectó la disolución de la alita y la hidratación como consecuencia tanto del ion común (Ca^{2+} generado por la disolución del yeso) y por la rápida formación de etringita durante la reacción del acelerante.

4.3.7. Resistencia a la compresión.

Con el objetivo de proveer información adicional para la interpretación de los resultados de resistencia a la compresión, la figura 4.12 muestra los resultados promedio del ensayo de porosidad con testigos extraídos entre los 7, 28 y 98 días. En las mezclas proyectadas, para ambos tipos de acelerante, los resultados de la porosidad fueron mayores en los morteros tipo YEX, seguidos de los morteros TEO y REF, en ese orden. Las muestras YEX presentan entre 1,26 y 1,18 veces la porosidad de la muestra referencia a los 98 días, mientras que ese valor disminuye para las muestras TEO a 1,18 y 1,14 veces.

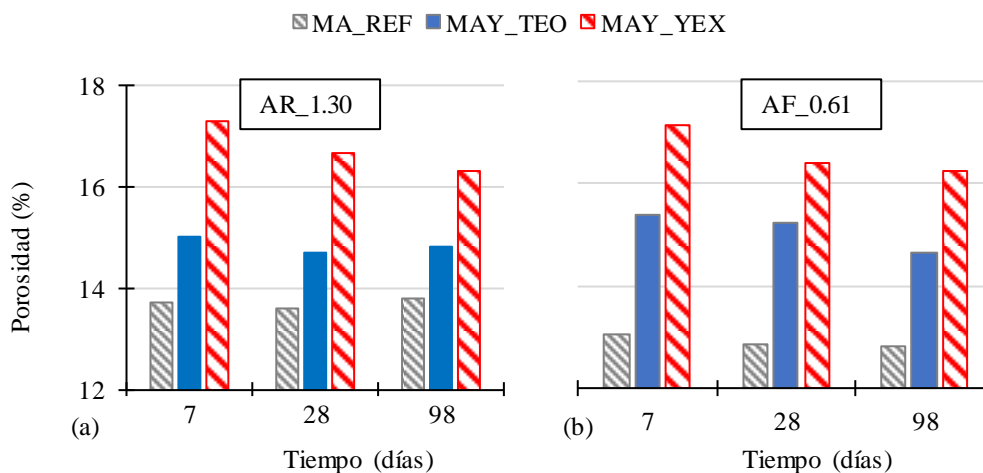


Figura 4.12 Resultados promedio de porosidad en morteros proyectados con acelerantes (a) alcalino y (b) libre de álcalis.

La evolución de los valores de porosidad entre los 7 y 98 días tienen una tendencia a reducirse, con la excepción de la muestra MAR_REF. La reducción de la porosidad en las muestras entre los 7 y 98 días, es mayor para los tipos YEX con una reducción de 1,05 veces, seguido de las muestras TEO con una reducción de 1,03 veces y las REF se mantienen aproximadamente constantes. Dicha reducción en la porosidad responde a la formación y a la hidratación de la matriz que rellenan los poros de la microestructura del material.

La porosidad de las mezclas es proporcional a los resultados de resistencia a la penetración (figura 4.10). En dichos resultados, cuando se incorporan dosis adicionales de yeso al mortero, se favorece la disminución de tiempos de fraguado. Debido a la reducción en los tiempos de fraguado, la capa proyectada se consolida de manera más rápida y al no transmitirse la energía de compactación de la capa subsecuente hacia la capa ya colocada no se consigue una mayor compacidad, obteniendo así mayores porosidades [16].

En los morteros tipo TEO debido a que la hidratación de la alita no se inhibe por una reacción con insuficiencia de sulfatos, los poros se llenan de portlandita y C-S-H. Por lo tanto, al alcanzar un mayor grado de hidratación de alita, se reduce el total de la porosidad de la matriz. Los morteros tipo REF a pesar de presentar las menores porosidades también presentan las menores reducciones de porosidad en el tiempo. Los morteros REF al no tener una dosis adicional de sulfatos tienden al aumento de la porosidad debido al cambio de etringita a AFm [16].

En la figura 4.13 se presentan los resultados promedio de la resistencia a la compresión a los 1, 3, 7, 28 y 98 días luego de añadido el acelerante. Los resultados

muestran que la resistencia a la compresión varía en función del contenido adicional de yeso. Los morteros tipo TEO obtuvieron los resultados más altos de resistencia a la compresión, seguido de los morteros REF y por último los morteros tipo YEX.

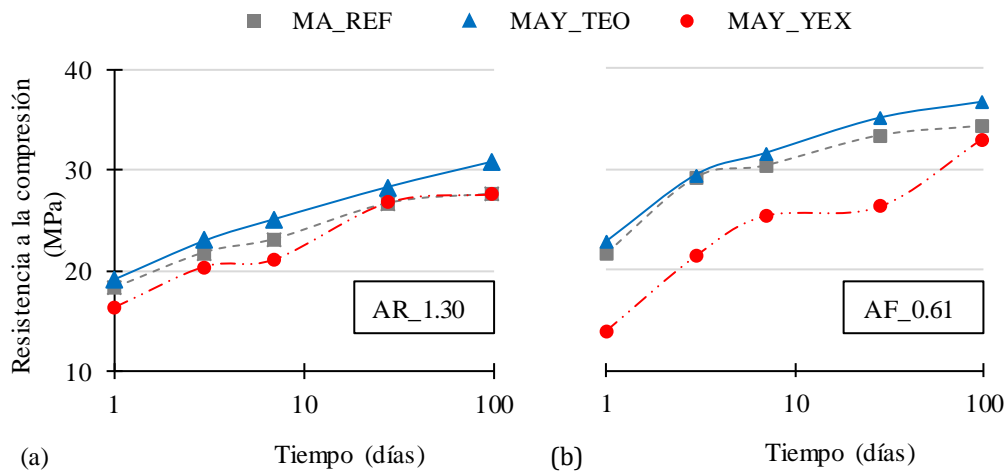


Figura 4.13 Resultados promedio de resistencia a la compresión en morteros proyectados con acelerantes (a) alcalino y (b) libre de álcalis.

Como se ha observado en los resultados de DRX en continuo (figura 4.5), DRX de muestras proyectadas (figura 4.6) y de calorimetría isotérmica (figura 4.7). Los morteros tipo TEO presentan mayores grados de hidratación por que las reacciones con insuficiencia de sulfatos del C_3A se retrasan y la hidratación de la alita procede normalmente. Los morteros REF presentan resultados de resistencia a la compresión menores que los morteros TEO debido a la precipitación temprana de las fases AFm. Lo cual generó una capa de fase AFm en la superficie de la partícula de cemento limitando el acceso del agua y su hidratación. De esta manera, la solubilidad de la partícula de cemento se reduce y limita el grado de hidratación del mortero. En el caso de los morteros tipo YEX su resistencia a la compresión es la más baja en comparación con las mezclas tipo TEO y REF. Esto se debe a la menor hidratación de la alita y a la alta porosidad generada por un rápido fraguado.

4.3.8. Comparación de propiedades mecánicas

La figura 4.14 muestra la variación porcentual de los resultados de resistencia mecánica de los morteros TEO y YEX con respecto a los resultados del mortero REF en función de tres intervalos de tiempo. Los resultados se extrajeron de los ensayos de resistencia a la penetración, resistencia a la compresión indirecta y resistencia a la compresión.

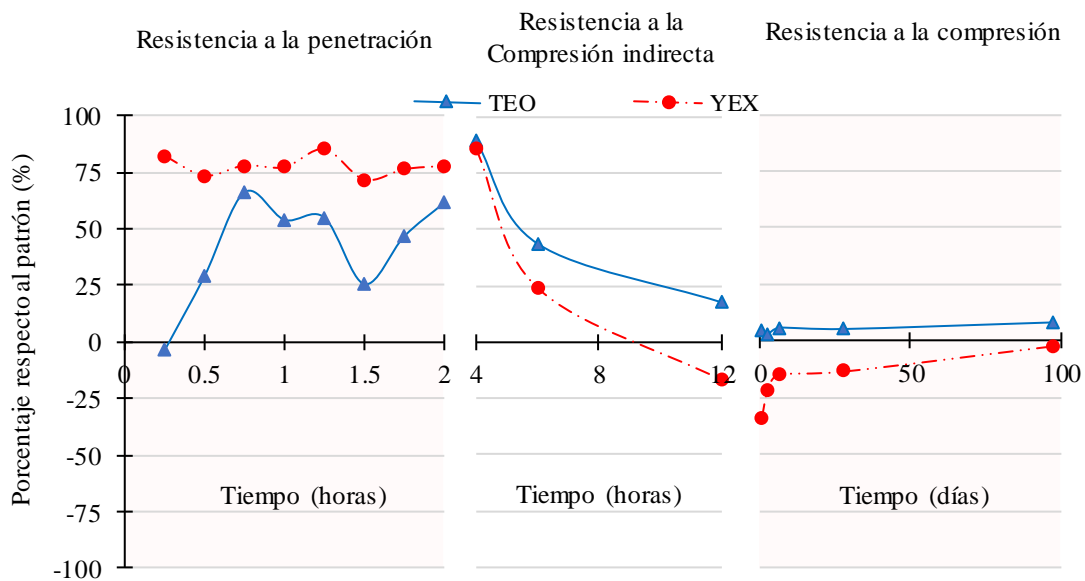


Figura 4.14 Porcentaje de variación con respecto a la referencia de las muestras TEO y YEX.

El *primer intervalo de tiempo* es entre las *0 y 2 horas*, las cuales corresponden al periodo de evaluación de resistencia a penetración. El comportamiento de los morteros tipo YEX indica que a las 0,25 h (15 min) la resistencia a penetración es un 81,85 % superior a los morteros REF. Lo cual indica que el hecho de haber producido una mayor cantidad de etringita con la adición de sulfatos (en forma de yeso), tiene como consecuencia mejores resultados mecánicos en las primeras edades.

En la figura 4.14 se observa que la diferencia en la resistencia a la penetración entre los morteros YEX y REF se mantiene relativamente constante. Sin embargo, cabe destacar que la diferencia entre ambas mezclas alcanza un punto principal de 84,82 % a las 1,25 h. A partir de dicho punto, la diferencia entre ambos morteros se mantiene entre 71,47 % y 77,50 %. El yeso añadido, estimula la producción de etringita hasta alcanzar tiempo de final de fraguado menores a 2 h, dicha situación no ocurre en los otros dos tipos de mortero analizados.

Dentro del primer intervalo de tiempo se observa que el comportamiento de los morteros tipo TEO no sigue la misma tendencia que los morteros tipo YEX. A las 0,25 h de añadido el acelerante, el mortero tipo TEO posee similar resistencia a penetración (-3,77 %) que los morteros REF. A partir de 0,25 h, la diferencia entre las mezclas TEO y REF aumentan hasta alcanzar un máximo de 53,64 % a 1 h de añadido el acelerante. Dicho comportamiento se basa en la inclusión del sulfato al mortero, sin embargo, al no ser una cantidad de sulfato tan elevada como en los morteros YEX el efecto es menor.

A 1,5 h de añadido el acelerante, la diferencia entre la resistencia a penetración de los morteros tipo TEO y REF se reduce hasta alcanzar un 25,35 %. Dicha reducción

se basa en el aumento normal de resistencia mecánica en los morteros tipo REF. Según los resultados de calorimetría isotérmica (figura 4.7) este periodo coincide con el inicio de la fase durmiente, por lo tanto, solo se cuantifica en la resistencia mecánica el efecto del acelerante.

Posterior a las 1,5 h, la diferencia entre las propiedades mecánicas de los morteros TEO y REF aumenta hasta alcanzar otro punto máximo (46,42 %) a las 2 h. Este periodo coincide con el inicio de pico principal de flujo de calor en los resultados de calorimetría isotérmica (figura 4.7). Es decir, culmina la fase durmiente e inicia la hidratación de la alita y parte del C₃A del cemento, cuyo efecto en las propiedades mecánicas de los morteros REF es evidente. En los morteros tipo TEO, la hidratación se da con la dosis teórica de sulfatos lo que produce que la precipitación de la fase AFm se dé posterior a la hidratación de la alita, obteniéndose mejores resultados de resistencia mecánica.

Durante este primer intervalo de tiempo, en obras donde se utilicen materiales proyectados, la adición de yeso va a permitir un fraguado más rápido. En túneles, por ejemplo, un fraguado rápido constituye una continuidad en la proyección de nuevas etapas. Los desprendimientos de material se reducen, disminuyendo así las horas de trabajo y los riesgos al trabajador.

El *segundo intervalo de tiempo* es entre las *4 y las 12 h* y corresponde al periodo de evaluación de resistencia indirecta a la compresión. El comportamiento de los morteros tipo YEX indica que a las 4 h la resistencia indirecta a la compresión es un 86,00 % superior a los morteros REF. Dicha diferencia radica en la rápida formación de etringita que permitió que los morteros tipo YEX tuvieran el menor tiempo de finalización de fraguado.

A partir de las 4 h, la diferencia entre las propiedades mecánicas se reduce hasta las que a las 12 h los morteros tipo YEX presenten menos resistencia mecánica que los morteros tipo REF. La razón de la reducción es debido a la diferenciación en los modelos de hidratación de la alita en ambos tipos de mezclas. En los morteros tipo YEX, tanto la introducción del ion común como el rápido fraguado merman la hidratación de la alita y generan más porosidad, como consecuencia se tienen menores resistencias mecánicas.

La diferencia en las resistencias mecánicas de los morteros tipo YEX y TEO con respecto a los morteros REF, siguen patrones de comportamiento similares. Sin embargo, a pesar que la diferencia en la resistencia mecánica entre los morteros tipo TEO y REF se reduce entre las 4 y 12 h, los morteros tipo TEO siempre tienen mejores resultados durante este periodo. Los morteros tipo TEO alcanzan mayores grados de hidratación de la alita y esto se refleja en sus propiedades mecánicas. Al finalizar el segundo intervalo de

tiempo, el efecto en la hidratación de la alita tiene como resultado que los morteros tipo TEO tengan un 17.45 % más de resistencia mecánica que los morteros tipo REF

El *tercer intervalo de tiempo* se da entre 1 y 98 días a partir de la inclusión del acelerante en los morteros, dicho periodo corresponde a los ensayos de resistencia a la compresión. Los resultados de los morteros tipo YEX indican que, a 1 día de edad, la resistencia a la compresión es un 33,59 % menor que la de los morteros tipo REF. En este punto se observa que la consecuencia del rápido fraguado de los morteros tipo YEX es la de una resistencia a la compresión a largo plazo más baja.

A partir de 1 día de edad, la diferencia entre los resultados de resistencia a la compresión de los morteros tipo YEX y REF se reduce. Dicha reducción es consecuencia de una disminución en la porosidad de las mezclas tipo YEX producto de la hidratación. Al finalizar el periodo de evaluación a los 98 días, las mezclas tipo YEX tienen un 2.05 % menos de resistencia a la compresión que los morteros tipo REF.

Los morteros tipo TEO tienen en todas las edades evaluadas una mayor resistencia a la compresión que los morteros REF. A 1 día de edad dicha diferencia es de un 3,00 %, lo cual es consecuencia directa de un mayor grado de hidratación de la alita en esta edad. A partir de dicha edad, la diferencia entre las resistencias mecánicas de los morteros tipo TEO y REF aumentan hasta alcanzar un 8,32 % a los 98 días. Por lo que a pesar de haber aumentado la resistencia mecánica temprana en hasta un 65,77 %, la resistencia a largo plazo no se afecta.

Los resultados en el tercer intervalo de tiempo son muy importantes a nivel de obra, debido a que se evalúa la resistencia mecánica a largo plazo. En este punto se valora si el requerimiento de resistencia a los 28 días permite la proyección de mezclas tipo TEO o YEX. Con las mezclas tipo YEX se obtienen resistencias mecánicas tempranas en aproximadamente un 80 % más que con las mezclas convencionales, sin embargo, su resistencia mecánica a los 28 días es un 13,23 % inferior que las mezclas convencionales. Con las mezclas tipo TEO se obtienen resistencias mecánicas tempranas de hasta aproximadamente un 60 % superiores y su resistencia a los 28 días es aún superior en un 5,25 % que las mezclas convencionales.

4.4. CONCLUSIONES

De lo expuesto en el presente capítulo, fruto de los resultados obtenidos durante la campaña experimental, se obtienen las siguientes conclusiones principales.

- El balance teórico entre los aluminatos de los acelerantes y cemento con los sulfatos en la matriz es un factor clave para mejorar los grados de hidratación de

las fases. Cuya consecuencia es un mejoramiento de las propiedades mecánicas de los materiales proyectados a corto y largo plazo.

- La adición de yeso en las mezclas proyectadas favorece a la formación de etringita en edades iniciales lo que se traduce en una mayor reactividad del acelerante con el cemento. El efecto es aún mayor en la reactividad de los acelerantes alcalinos debido a la ausencia de sulfato en su formulación. Al ser la etringita el principal responsable del desarrollo inicial de las propiedades mecánicas, el efecto de la incorporación de yeso hace que estas aumenten.
- El uso de la dosis teórica de yeso limita la formación temprana de fases AFm que tendría lugar en el caso de no disponer de suficiente cantidad de sulfatos para reaccionar con los aluminatos del sistema. Al limitar dicha formación, la partícula de cemento no se recubre de la fase AFm lo que da lugar a mayores grados de hidratación de la alita. Como consecuencia se consiguen mejores resistencias mecánicas en todas las edades evaluadas.
- La introducción de una dosis superior de yeso a la teórica en la mezcla (YEX) reduce la disolución de la alita debido al efecto del ion común (Ca^{2+}). Además, dicha dosis causa la formación de una mayor cantidad de etringita con la reacción del acelerante, lo que llena los espacios de la matriz antes del inicio del pico principal de hidratación y causa más porosidad. La combinación de estos dos procesos reduce los grados de hidratación de la alita. Por ende, la resistencia mecánica de los morteros tipo YEX son las menores de los tipos de mortero examinados durante el periodo de análisis.
- La utilización de la dosis teórica de sulfatos en la matriz permite a nivel de obra aumentar las resistencias mecánicas a edades iniciales en hasta un 65 %. Además, dicho aumento inicial no repercute en la resistencia a compresión a los 28 días, por el contrario, la aumenta en un 5 % aproximadamente. Por lo tanto, se complementa la utilización de un acelerante de fraguado con un tipo de cemento diseñado a su medida y que es capaz de mejorar las propiedades mecánicas de las mezclas proyectadas.

CAPÍTULO 5:

ATAQUE SULFÁTICO EXTERNO EN MEZCLAS PROYECTADAS

5.1. INTRODUCCIÓN

Los morteros y hormigones proyectados se emplean, principalmente, en túneles y taludes, donde parte de la sección transversal está en contacto con el terreno o bien el nivel freático puede estar en contacto con la estructura. En algunas situaciones el terreno y el agua del mismo pueden contener y transportar sulfatos, los cuales tendrían acceso a la estructura de hormigón y, potencialmente, causar daños, mediante un ataque conocido como ataque sulfático externo (ASE).

Las mezclas proyectadas presentan una serie de condiciones que pueden aumentar la probabilidad de una degradación, como consecuencia de un ASE [13,14]. Una de ellas es el uso de acelerantes para disminuir los tiempos de fraguado, dado que el contenido aluminatos de los mismos pueden aumentar la vulnerabilidad de la mezcla. Otra de las condiciones sería el aumento de la porosidad de la mezcla y el contacto con el terreno desde el fraguado.

En suelos con contenidos altos de sulfato, de acuerdo con la clasificación de UNE 197-1 2011 [61], el máximo contenido del aluminato tricálcico (C_3A) en cementos se limita a un porcentaje de 5%. Sin embargo, estas normativas no establecen limitaciones

para otros componentes que también podrían incorporar aluminato al sistema, por ejemplo, los acelerantes de fraguado que se utilizan en las mezclas proyectadas.

La tabla 5.1 muestra diversas publicaciones recientes que abordan el tema del ataque sulfático en mortero u hormigón. En la tabla se incluyen las condiciones de cada estudio, tanto en las variables analizadas como los métodos de ensayo de dichos estudios.

Tabla 5.1 Estudios recientes acerca de ataque sulfático en mortero u hormigón

		Referencias									
		[13]	[14]	[62]	[63]	[64]	[65]	[66]	[67]	[68]	Ee ⁽¹⁾
Variables	Edad de exposición (días)	57	57	15	14	14	14	57	28	-	7/28
	Mezclado	Manual	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		Proyec.	•	•							
	Cemento	I	•	•	•						•
		II	•		•	•			•	•	•
		V			•	•			•	•	•
	Acelerante ⁽²⁾	AF	•	•							•
AR		•	•							•	
Métodos	Estab. dimensional	•	•				•	•		•	•
	Velocidad de US										•
	Formación de fases	•	•	•		•		•	•	•	•
	Microsc. de barrido	•	•	•		•	•	•		•	•
	Prop. mecánicas			•			•		•		•

⁽¹⁾ Este estudio

⁽²⁾ Acelerante tipo libre de álcalis (AF) o alcalino (AR)

En la citada tabla 5.1 puede verse que el número de estudios acerca de la durabilidad de hormigones proyectados es bajo en comparación con el hormigón convencional. De acuerdo con la tabla 5.1, solo dos de los estudios utilizan materiales proyectados, donde no se encontró relación directa entre la formación adicional de etringita y el deterioro. Por otro lado, en dichos estudios se utilizaron cementos con alto contenido de C₃A (> 9%), lo que limita la capacidad de distinguir el efecto del acelerante en el avance del deterioro.

El objetivo principal de este capítulo es identificar si las características y propiedades del hormigón proyectado pueden incidir en un aumento de la vulnerabilidad de la mezcla. Para ello se evalúa el comportamiento de mezclas proyectadas frente al ASE en función de la influencia de la proyección, tipo de acelerante, tipo de cemento y edad de inicio de la exposición a sulfatos.

Para alcanzar este objetivo, se plantea una amplia campaña experimental con objeto de evaluar la magnitud de degradación en morteros proyectados expuestos a ASE

en dos tipos de cemento con bajo contenido de C_3A (<5%), 4 tipos de acelerantes y 2 edades de inicio de exposición a los sulfatos.

Con posterioridad, en base en los resultados obtenidos del estudio, se proponen directrices para la selección de los materiales con el fin de aumentar la durabilidad de las mezclas proyectadas sometidas al ASE. Los resultados indican que edad de exposición es un parámetro clave en la interpretación de la repercusión del ASE.

5.2. METODOLOGIA

La figura 5.1 presenta un diagrama con la organización de fase experimental desarrollada. En ella, en primer lugar, se presentan las variables consideradas: efecto de proyección, acelerante, tipo de cemento y edad de inicio de exposición. Luego se destacan los ambientes de exposición: agua y la solución con Na_2SO_4 . Por último, se presentan los ensayos planteados en el marco de esta campaña experimental.

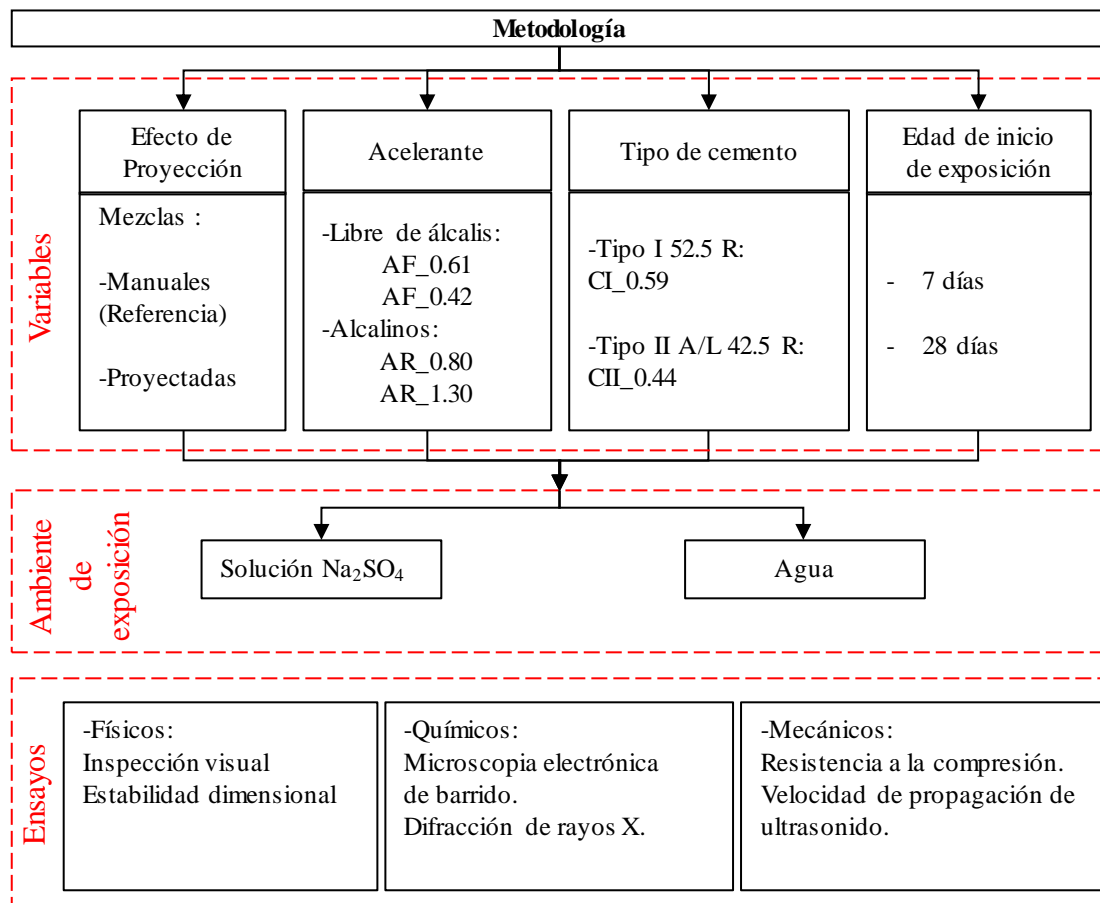


Figura 5.1 Diagrama de la fase experimental

Los ensayos realizados se han seleccionado en base a trabajos previos de otros autores publicados recientemente [7,12,15,69] y buscando ensayos que permitieran entender el comportamiento de las variables planteadas desde la perspectiva de reacciones químicas, formación de fases y evolución microestructural.

La presente campaña, como las expuestas en los capítulos anteriores, se desarrolló en el Laboratorio de Tecnología de Estructuras “Luis Agulló” en la Universidad Politécnica de Cataluña y en el Centro de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Barcelona (CCIT-UB).

5.2.1. Materiales

La campaña experimental se realizó de manera exclusiva en matrices tipo mortero, ya sean proyectadas o no (matriz de referencia). El mortero se eligió debido a la facilidad de proyección en escala laboratorio en comparación con el hormigón. Por otro lado, los resultados obtenidos a nivel mortero son trasladables a los que se encontrarían a nivel hormigón. Las variaciones entre ambas matrices únicamente serían el contenido de cemento de la mezcla y el tamaño del árido.

El contenido de cemento es en sí un factor que alteraría la reactividad de la mezcla. Sin embargo, se utilizaron dosis de acelerantes con respecto al contenido de cemento y no con respecto al peso total de la mezcla. De esta manera, los elementos reactivos de la mezcla mantienen cierta proporcionalidad con las mezclas de hormigón.

El tamaño del árido no tiene un papel principal en la evolución de la reacción y ante un ASE. Si bien podría incidir levemente en la porosidad de la matriz, los resultados se analizan de manera comparativa entre mezclas. Además, los resultados muestran niveles similares de porosidad en los morteros de los capítulos 3 y 4 y las mezclas de hormigón proyectado de [7]. Esto tiene como efecto que posibles afectaciones en la permeabilidad y factores de amortiguamiento no tengan mayor diferencia entre una y otra matriz.

En esta campaña se utilizan dos tipos de cemento: cemento I 52.5 R y cemento II/A-L 42.5R, dado que el *tipo de cemento* es una de las variables establecidas (Ver figura 5.1). El primero de ellos (I 52.5 R) es el mismo ya empleado en los estudios descritos en el capítulo 4; mientras que el segundo tipo de cemento (II/A-L 42.5R) se introdujo para este estudio dada su amplia utilización en obras de hormigón proyectado en túneles. Ambos cementos, se seleccionaron bajo el criterio de tener un contenido de C_3A inferior al 5 % lo que permitiría clasificarles como tipo sulforresistente de acuerdo con la norma [61].

La tabla 5.2 muestra los resultados de composición química y de fases de los dos cementos utilizados en esta campaña (*marcados en gris*) y los correspondientes a campañas anteriores (presentados en los capítulos 3 y 4). La nomenclatura utilizada se basó en la relación C_3A/SO_3 del cemento dado a que, tal y como se ha demostrado en el capítulo 3 y 4, dicha relación determina la compatibilidad con el acelerante.

Tabla 5.2 Composición de fases y química de los cementos

Fase	Composición de fases (%)					Composición química (%)					
	CEM I			CEM II		CEM I			CEM II		
	0.43	0.56	0.59	0.44	1.11	Oxido	0.43	0.56	0.59	0.44	1.11
C ₃ S	61,8	63,0	58,3	51,7	50,8	CaO	62,5	60,6	62,6	62,5	57,5
C ₂ S	7,5	7,2	11,2	6,7	10,4	SiO ₂	19,6	19,0	19,9	17,6	21,0
C ₄ AF	12,1	12,7	13,4	14,8	9,9	Al ₂ O ₃	4,6	4,9	4,7	4,0	6,6
C ₃ A _c	1,7	3,3	4,1	2,9	4,1	Fe ₂ O ₃	3,6	3,3	3,3	3,5	3,7
C ₃ A _o	0,6	0,5	0,6	0,7	1,7	MgO	1,6	2,2	1,9	1,7	1,4
CaO	1,1	0,1	1,1	1,2	0,2	K ₂ O	1,2	1,0	1,0	0,8	1,0
Ca(OH) ₂	0,2	0,3	1,7	0,7	0,3	Na ₂ O	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3
CaCO ₃	6,0	2,3	1,9	11,3	13,6	TiO ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaSO ₄ ·2H ₂ O	4,3	1,2	2,1	0,7	1,5	LOI	6,4	8,4	2,9	6,4	8,0
CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	4,3	4,4	4,4	5,3	3,1	Total	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9
K ₂ SO ₄	0,3	0,6	0,0	0,5	0,5						
K ₂ ·Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	0,0	0,0	1,1	0,0	2,4						
MgO	0,0	0,8	0,0	0,6	0,0						
MgCO ₃	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0						
Total	99,9	96,4	99,9	100,2	98,5						

Los acelerantes elegidos y sus propiedades se encuentran en la tabla 5.3 (*marcados en gris*). Al ser *el tipo de acelerante* otra de las variables seleccionadas, se utilizaron cuatro tipos de acelerante, dos de ellos libres de álcali (AF_0.42 y AF_0.61) y otros dos alcalinos (AR_1.30 y AR_0.80). La nomenclatura utilizada para ellos se describió en los capítulos 3 (apartado 3.2.1) y capítulo 4 (apartado 4.2.1).

Tabla 5.3 Propiedades químicas de los acelerantes

Características	AF_0.42	AF_0.61	AR_0.80	AR_1.30	AF_0.40
Contenido de Sólidos	68,50	47,60	61,90	43,00	55,00
Contenido de Al ₂ O ₃ (%)	12,23	13,50	16,50	24,00	11,57
Contenido de SO ₄ ²⁻ (%)	29,00	21,00	-	-	29,10
Contenido de Na ₂ O (%)	-	-	19,50	19,00	-
pH at 20°C	2,20	3,00	12,50	12,00	2,70
Al ₂ O ₃ / SO ₄ ²⁻ relación molar	0,42	0,61	-	-	0,40
Al ₂ O ₃ / Na ₂ O relación molar	-	-	0,80	1,30	-

Los acelerantes libres de álcali se seleccionaron debido a que presentaban una relación Al₂O₃/ SO₄²⁻ distinta entre sí. Por ende, se descartó el acelerante AF_0.40 debido a su similitud con el acelerante AF_0.42. En el caso de los acelerantes alcalinos, se

presume que existe una influencia del contenido de Na₂O en el aumento de la porosidad y la solubilidad de la fase AFm. Por ello, se eligieron dos acelerantes alcalinos con relaciones Al₂O₃/ Na₂O diferentes.

Las características del árido, agua destilada y superplastificante son las anteriormente presentadas en el apartado 3.2.1. del capítulo 3.

5.2.2. Composición de mezclas

En este estudio se han utilizado dos tipos de matrices en las mezclas: manuales (referencia) y proyectadas.

- Morteros de referencia moldeados, sin proyección y sin aditivos acelerantes. La función que tienen es servir de patrón de comparación para los morteros que han sido proyectados.
- Morteros proyectados con dos tipos de acelerantes (tabla 5.3): libres de álcalis (AF) y alcalinos (AR).

La composición de ambas matrices, en cuanto a contenidos de componentes, es la misma a la indicada, con anterioridad, en el capítulo 3 (sección 3.2.2). La composición química de cada uno de ellos se presenta en la tabla 5.4. También se incluye la relación final C₃A/SO₃, en el capítulo 3 se mostró que dicha relación está relacionada con la reacción del C₃A. En consecuencia, dicho parámetro será de mucha importancia para los análisis futuros.

Tabla 5.4 Composición de los morteros fabricados

Mezcla	SO ₄ ²⁻ cemento (mmol/g _{cem})	Al aceler (mmol/g)	SO ₄ ²⁻ aceler (mmol/g)	AFt formada ^b	SO ₄ ²⁻ consumido ^c	SO ₄ ²⁻ sobrante	Relación final C ₃ A/SO ₃	
REF	0,44	-	-	-	-	0,44	0,59	
AF_0.61	0,44	0,13	0,11	0,07	0,20	0,35	0,73	
CI_0.59	AF_0.42	0,44	0,12	0,15	0,06	0,18	0,26	0,63
	AR_1.30	0,44	0,14	-	0,07	0,21	0,23	1,13
	AR_0.80	0,44	0,10	-	0,05	0,15	0,29	0,90
REF	0,40	-	-	-	-	0,40	0,44	
CII_0.44	AF_0.61	0,40	0,13	0,11	0,07	0,20	0,31	0,56
	AR_0.80	0,40	0,10	-	0,05	0,15	0,25	0,70

^a Al corresponde a Al³⁺ y [Al(OH)₄]⁻ en acelerantes libres de álcalis y alcalinos, respectivamente.

^b AFt corresponde a la fase formada únicamente por el acelerante.

^c Corresponde al SO₄²⁻ consumido durante la formación de la fase AFt.

5.2.3. Procedimiento de Mezclado

El procedimiento de mezclado sigue los procedimientos descritos para morteros en el capítulo 3, apartado 3.2.3. El procedimiento y la preparación de la mezcla referencia también sigue la misma línea descrita en el capítulo 3, se omitió en este tipo de matriz el procedimiento de proyección y la mezcla se vertió directamente en las artesas metálicas.

5.2.4. Preparación de muestras

El paso a paso del proceso de fabricación de las artesas y extracción de los testigos se muestra en la figura 5.2. El mismo se inicia con la proyección de la mezcla y llenado de las artesas, tal y como se muestra en la figura 5.2.a. En las muestras denominadas de referencia, se omite el proceso de proyección y la mezcla es vertida en las artesas directamente. Este último paso se consideró como el tiempo “0” en las mezclas referencia y se realizó al mismo tiempo que el proceso de proyección. Con ello, se equipararon los tiempos de inicio del conteo de la edad en ambos tipos de matrices.

Posterior a ese paso se dejaron las mezclas dentro de la cámara donde se realizó la proyección a una temperatura de 20 °C y una humedad del 90% por un periodo de 24 h. Luego, los paneles se desmoldaron y el material endurecido se colocó dentro de una cámara húmeda con una temperatura de 20 °C y una humedad relativa de 99 %. Las mezclas se dejaron allí durante otras 24 h y finalmente los paneles se destinaron a la obtención de las probetas y testigos.

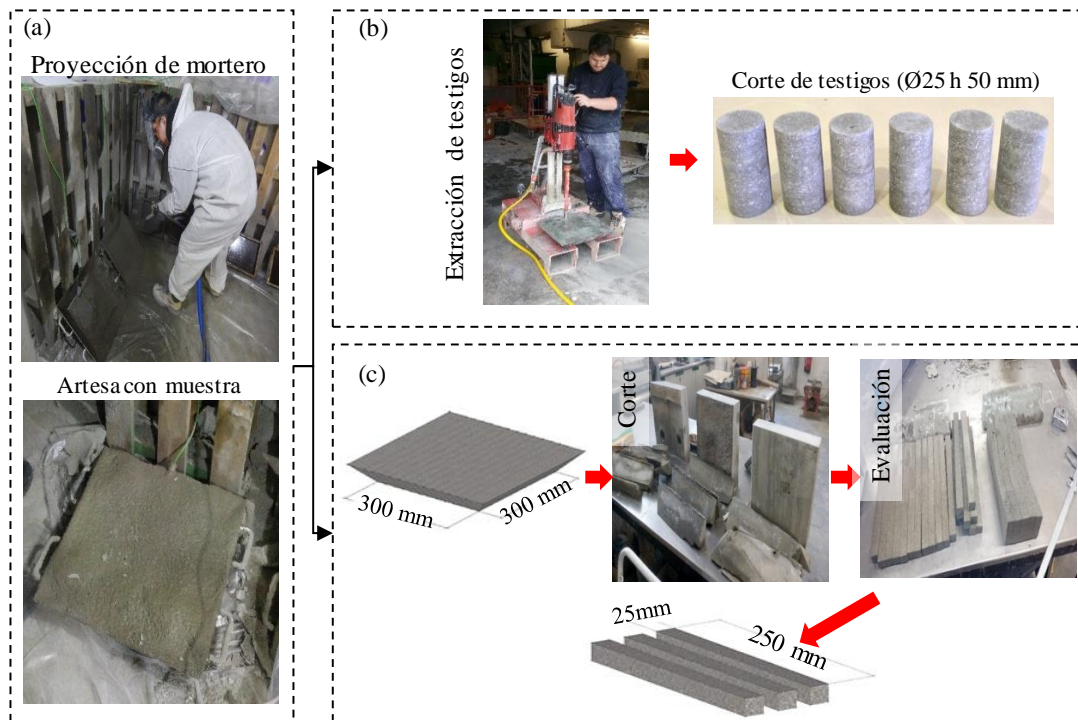


Figura 5.2 Proceso de (a) proyección de (b) testigos y (c) probetas

Se fabricaron dos tipos de especímenes que varían según sus dimensiones y finalidades. El primero, es un testigo de forma cilíndrica de dimensión de 25 mm de diámetro y 50 mm de altura. El procedimiento de extracción se muestra en la figura 5.2.b y siguió la recomendación de lo descrito en [38]. Los 12 testigos extraídos por mezcla se utilizaron para la evaluación de la variación de las propiedades mecánicas de las matrices ante un ASE.

El segundo tipo de espécimen, tiene forma prismática y sus dimensiones son 25 x 25 x 250 mm. El tamaño de las probetas se definió tomando como referencia la norma [70] para hormigón convencional. La norma [70] recomienda el uso de un molde prismático cuyas dimensiones internas son de 25 x 25 x 285 mm y la colocación de pines en los extremos de la probeta con una distancia entre sí de 250 mm. Sin embargo, para materiales proyectados no es posible utilizar esta metodología debido a la posible laminación de los bordes y la colocación de los pines. Por lo tanto, se realizó un proceso de corte en las probetas, el cual se describió en la figura 5.2.c. Las 18 probetas extraídas por mezcla se utilizaron para la evaluación de propiedades físicas y químicas de las matrices.

Las probetas que tras el proceso de corte no respondían a las exigencias de regularidad, paralelismos de las caras y dimensiones han sido descartadas. Inmediatamente después del corte las probetas se sometieron a una limpieza con aire comprimido y agua para eliminar restos de polvo debido al proceso de corte. Luego, se impermeabilizaron las caras ubicadas en los extremos de las probetas con el fin de garantizar el ataque sulfático en las caras longitudinales.

Las probetas y testigos luego de ser cortados se sumergieron en agua, para realizar el proceso de saturación. Al ser *la edad de inicio de exposición* otra variable a estudiar ante un ASE, la saturación de las probetas se realizó hasta que tuvieran una edad de 7 o de 28 días. Esta edad se contó a partir de la introducción del acelerante en el caso de los morteros proyectados o del vertido de la mezcla en la artesa en el caso de los morteros referencia. Al llegar a esa edad, los testigos y probetas se sumergieron de manera definitiva en agua o en agua con Na_2SO_4 .

5.2.5. Preparación de ambiente de exposición

Con el objetivo de reproducir las condiciones del terreno, se elaboró un ambiente de exposición dentro de contenedores de polietileno para introducir los testigos y probetas. La figura 5.3 muestra los contenedores, los cuales tenían una altura de 400 mm para garantizar un flujo de agua en todas direcciones.

Para garantizar la posición de las probetas prismáticas, se colocaron dos mallas, la primera de ellas se ubicó en el fondo del contenedor a una distancia de 50 mm del fondo y la segunda se ubicó a una distancia de 200 mm de la primera (figura 5.3.a). En los contenedores donde se ubicaron los testigos cilíndricos la distancia entre mallas fue de un máximo de 40 mm. Por último, se colocaron motores sumergidos para mantener el líquido del medio en constante movimiento.

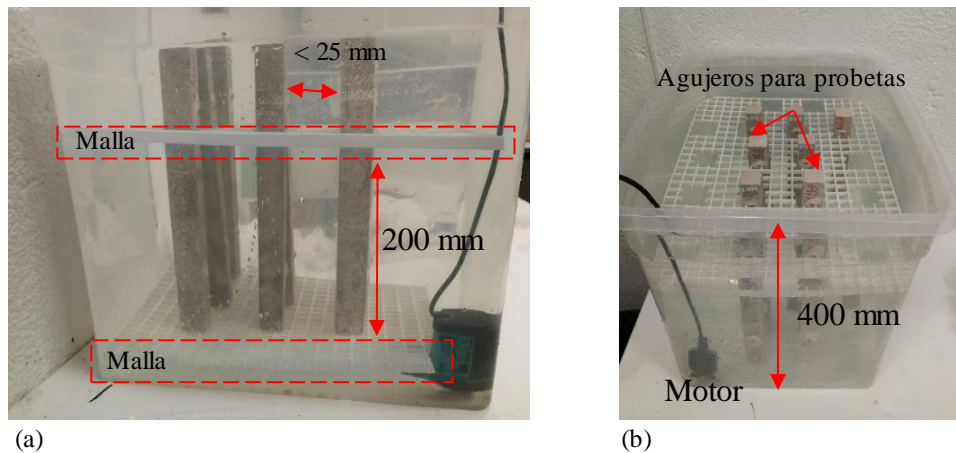


Figura 5.3 (a) Distribución de mallas en el contenedor y (b) dimensiones de colocación de probetas

Los contenedores se llenaron con una solución de agua con sulfato de sodio (99.9% puro) a una concentración de 30 g/l_{agua}. La elección de dicha concentración se basó en [64] y corresponde a 3 veces las condiciones de un ambiente severo según la norma [71]. En otro contenedor, se introdujeron los especímenes en agua con el objetivo de servir como un “ambiente patrón”. El pH de la solución se midió, con el objetivo de no desestimar la formación de determinadas fases, cada 8 días durante el primer mes y luego de este periodo cada mes con el objetivo de mantener el pH menor a 11 en los ambientes. Por ello, de igual forma el líquido de los contenedores se renovaba cada mes o cuando el pH fuera superior a 11.

5.2.6. Descripción de ensayos

La tabla 5.5 muestra la descripción de los ensayos realizados, el tipo de espécimen utilizada y la referencia que se utilizó para realizar el ensayo. Debido a que muchos de los ensayos no son reproducibles para materiales proyectados, se realizaron adaptaciones a las referencias.

Tabla 5.5 Ensayos realizados

Ensayos	Tipo de espécimen	Referencia
Porosidad	Testigo cilíndrico	[41]
Inspección Visual	Probeta prismática	-
DRX	Extraída de probeta prismática	[15,23] ¹
Resistencia a la compresión	Testigo cilíndrico	[42]
Estabilidad dimensional	Probeta prismática	[70] ¹
Velocidad de propagación de ultrasonido	Probeta prismática	[72] ¹
MEB	Cara fracturada de probeta prismática	[23] ¹

(1) Adaptación de la referencia.

La porosidad se midió en 3 testigos cilíndricos por mezcla. Las mediciones se realizaron a los 7 y a los 28 días contados a partir de la incorporación del acelerante en morteros proyectados o a partir del vertido en la artesa en los morteros referencia. Este ensayo se realizó previo a la inmersión de las muestras en la solución con Na_2SO_4 .

El ensayo de resistencia a la compresión tuvo como objetivo evaluar las consecuencias de un ASE en las propiedades mecánicas. En la figura 5.4 se muestra el procedimiento de ensayo de los 12 testigos extraídos de cada una de las mezclas. En primer lugar, se dividió el total de los testigos en 2 grupos de 6 especímenes cada uno. Un grupo inició el ensayo a los 7 días y el otro a los 28 días. Para cada uno de los grupos, 3 testigos se sumergieron en una solución de Na_2SO_4 y los otros 3 testigos, en agua. A los 98 días de exposición los testigos se extrajeron y se ensayaron.

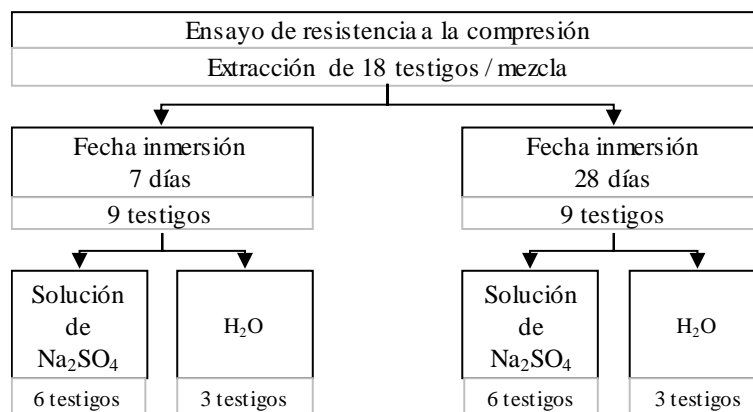


Figura 5.4 Distribución de probetas en ensayo de resistencia a la compresión

El ensayo de inspección visual se muestra en la figura 5.5 y se realizó en 3 probetas prismáticas por mezcla. Su objetivo fue el de identificar cambios de color, fisuración o material desprendido. Se dividió el conjunto de probetas en 2 grupos de 9 especímenes. Al igual que en el ensayo de resistencia a la compresión, un grupo inició la exposición a los 7 días y el otro a los 28 días. Para cada uno de los grupos 6 testigos se sumergieron en una solución de Na_2SO_4 y los otros 3 en agua. Las evaluaciones se realizaron semanalmente durante el primer mes de inmersión y mensualmente hasta los 400 días de exposición.

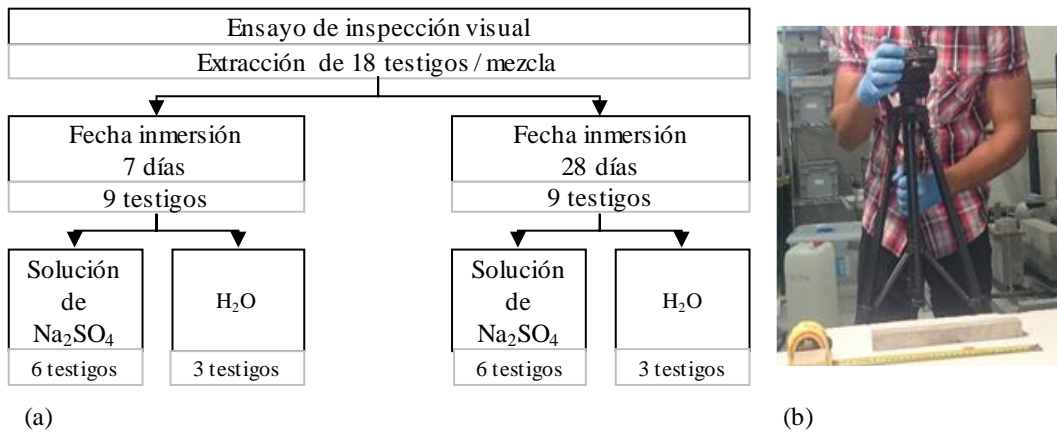


Figura 5.5 (a) Distribución de probetas y (b) ejecución de ensayo de inspección visual

El ensayo de estabilidad dimensional se muestra en la figura 5.6 y se realizó con el objetivo de medir la expansión causado por una posible creación de fases producto del ASE. Se colocaron dos puntos de acero inoxidable en una de las caras laterales de la probeta prismática con una distancia entre sí de 150 mm (figura 5.6.a). El ensayo se ejecutó utilizando un reloj comparador marca DEMEC, modelo ID-C (figura 5.6.b).

El reloj comparador midió la variación de los puntos de acero inoxidable durante el periodo de evaluación. Las probetas utilizadas para este ensayo son las mismas empleadas en el ensayo de inspección visual. Por ende, los tiempos de medición cantidad y distribución de probetas coinciden con el ensayo de inspección visual.

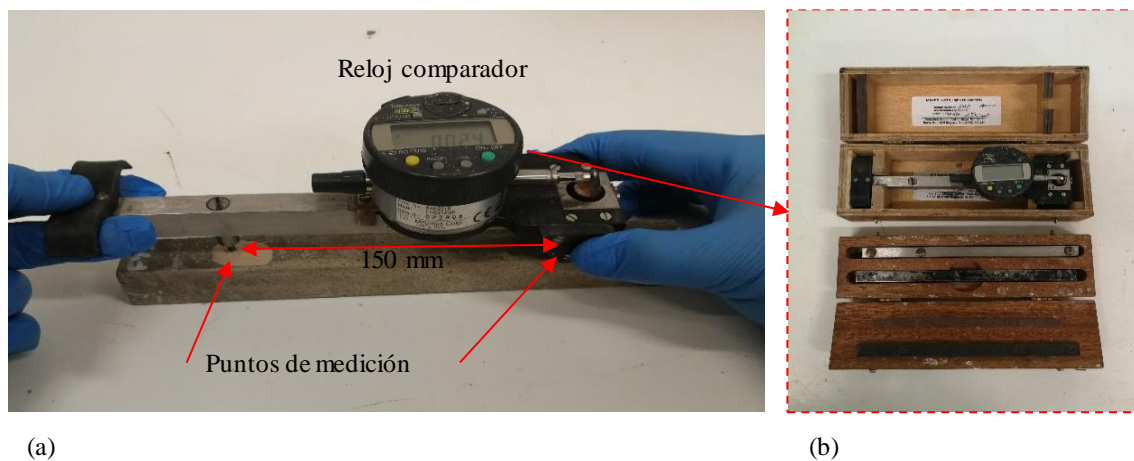


Figura 5.6 Ensayo de estabilidad dimensional: (a) lectura de datos y (b) reloj comparador

La velocidad de propagación de onda de ultrasonido (VPU) se utilizó para evaluar el proceso de deterioro de la microestructura de las probetas prismáticas y su ejecución se muestra en la figura 5.7. Una medición directa se realizó utilizando el equipo Pundit PL-2000 por medio de transductores que operan a una frecuencia de 0.5 MHz. La zona

analizada corresponde a la mitad exacta del espécimen. Se eligió esta zona por mantener una distancia con respecto a los pines metálicos de medición de estabilidad dimensional.

Todas las medidas se tomaron en la misma posición para evitar las variaciones producto de heterogeneidades de la matriz del material. Las probetas utilizadas para realizar este ensayo son las mismas que las empleadas para inspección visual y estabilidad dimensional. En consecuencia, los tiempos de medición, cantidad y distribución de probetas coinciden con ambos ensayos.

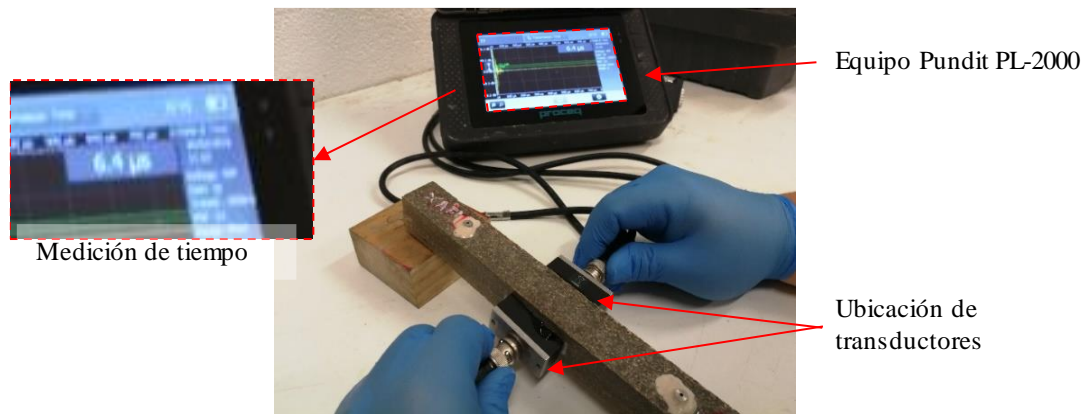


Figura 5.7 Ejecución de ensayo de velocidad de propagación de onda

El ensayo de difracción de rayos X (DRX) se utilizó para evaluar la evolución de las fases en el tiempo. La figura 5.8 muestra el proceso de obtención de la muestra para DRX. Para tal propósito, se seleccionó una de las probetas prismáticas a 20, 40, 150 y 300 días de exposición. Luego, la probeta se cortó transversalmente y se obtuvo una muestra de 2 mm de longitud, tal y como se observa en la figura 5.8.a. La muestra obtenida se molió en un mortero de ágata (figura 5.8.b) y se tamizó hasta obtener un tamaño máximo de 63 μm .



Figura 5.8 (a) Extracción de la muestra de la probeta y (b) proceso de molienda

Para cuantificar el contenido de amorfo se añadió como patrón interno un 20% de Rutilo (99 % puro) sobre el peso del total de la muestra. El polvo obtenido se analizó mediante DRX en un difractor de polvo tipo PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1 en Bragg-Bentano $\theta/2\theta$ y usando radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA. Los diagramas obtenidos se analizaron cuantitativamente con un refinamiento Rietveld utilizando el software X'pert HighScorePlus y los modelos estructurales de la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Referencias de las diferentes estructuras de fases usadas en el análisis Rietveld

Fase	Formula	Sist. cristalino	Códigos PDF	ICSD	Ref
Alita	Ca_3SiO_5	Monoclínico	01-070-8632	94742	[43]
Belita	Ca_3SiO_4	Monoclínico	01-083-0460	79550	[44]
Aluminato Cálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Cubico	00-038-1429	1841	[45]
Ferrita	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	Ortorrómbico	01-071-0667	9197	[46]
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	00-033-0311	151692	[47]
Calcita	CaCO_3	Romboedro	01-083-0577	79673	[48]
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Romboedro	01-072-0156	15741	[49]
Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	00-041-1451	155395	[50]
Monosulfoaluminato	$\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Romboedro	--	24461	[51]
Hemicarboaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{OH} \cdot 0.5\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Romboedro	00-041-0221	263124	[52]
Monocarboaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot (\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclínico	01-087-0493	59327	[53]
Thenardita	Na_2SO_4	Ortorrómbico	01-070-1541	2895	[54]
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Romboedro	01-075-1761	31335	[55]
Cuarzo	SiO_2	Hexagonal	01-083-2465	200721	[56]
Rutilo	TiO_2	Tetragonal	01-089-4202	44881	[57]

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó con el objetivo de analizar la microestructura de las probetas prismáticas sometidas al ASE. La probeta prismática se fracturo por el medio y la cara de fractura se extrajo para el análisis. Las muestras se congelaron con nitrógeno líquido, luego se secó en vacío mediante la liofilización y por último se cubrió la cara fracturada con carbón, tal y como se realizó en el capítulo 4. Se analizó la morfología de las fases en la superficie fracturada y la composición química mediante el ensayo de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se analizan siguiendo un mismo esquema, primero se realiza el análisis de la influencia del proceso de proyección. Luego se identifican las variaciones en los resultados en función del tipo de acelerante. Siguiendo con el análisis en función del tipo de cemento. Por último, se evalúa el efecto de la edad de inicio de exposición al ASE. El único análisis que no sigue este patrón es la discusión de los resultados de porosidad, esto al ser un ensayo realizado previo a la exposición de las mezclas al ASE.

5.3.1. Porosidad

La tabla 5.7 muestra los resultados promedio de la porosidad de los testigos curados en agua con edades de 7 y con 28 días. Los resultados presentan una disminución en la porosidad entre ambas edades, lo cual es producto del proceso de hidratación. Además, se identifica una porosidad menor en los morteros denominados de referencia con respecto a los morteros proyectados.

Tabla 5.7 Porosidad en las mezclas

Edad (días)		CI_0.59					CII_0.44		
		REF	AF_0.61	AF_0.42	AR_1.30	AR_0.80	REF	AF_0.61	AR_0.80
7	Media(%)	13,50	13,99	13,84	15,39	16,69	13,80	14,16	17,60
	Des.Estan	1,80	0,54	0,86	0,85	2,17	0,84	1,35	1,39
	CV(%)	8,03	3,85	6,23	5,49	13,02	6,05	8,72	7,87
28	Media(%)	12,60	13,93	13,43	15,25	16,24	13,07	14,01	17,08
	Des.Estan	0,43	0,96	0,69	0,67	0,79	0,97	0,45	1,10
	CV (%)	3,39	6,92	5,15	4,38	4,89	7,40	2,99	6,48
Δ_{28-7} (%)		6.67	0,43	2,96	0,91	2,70	5,29	1,06	2,95

La *influencia del proceso de proyección* se identifica al encontrar que las mezclas proyectadas poseen en promedio 1,19 veces la porosidad de las mezclas referencia. Por otro lado, en las mezclas referencia (CI_0.59 y CII_0.44) la reducción de porosidad entre las edades de 7 y 28 días es de 5,9 % y en muestras proyectadas este valor es de 2,2%. Ambos efectos se deben a dos particularidades de las mezclas proyectadas, el propio proceso de proyección y la incorporación de acelerantes de fraguado. El primero tiene efecto en la matriz de aumentar la porosidad al incorporar y no eliminar el aire ocluido del proceso. Por otro lado, los acelerantes disminuyen los tiempos de fraguado y con el rápido endurecimiento entre una capa y la subsecuente no se logra una consolidación similar al mortero convencional [7].

Dentro de las mezclas proyectadas se identifica el *efecto del tipo de acelerante* al comparar las muestras equivalentes. Los resultados exponen que los morteros con acelerante alcalino tienen 1,12 y 1,11 veces más porosidad que las mezclas con acelerante libre de álcali a los 7 y 28 días, respectivamente. Tal como se ha descrito en el capítulo 3, mezclas con alto ratio C_3A/SO_3 presentan una hidratación de los aluminatos con déficit de sulfatos. Esto propicia una formación de fases AFm que se depositan en la partícula de cemento reduciendo el grado de hidratación.

Según *el tipo de cemento*, se comparan las muestras equivalentes CI_0.59_REF con CII_0.44_REF, CI_0.59_AF_0.61 con CII_0.44_AF_0.61 y CI_0.59_AR_0.80 con CII_0.44_AR_0.80. Las muestras con el cemento CII_0.44 presentan ligeramente más porosidad a los 7 días (1,03 veces) que las muestras con el cemento CI_0.59. Dicho resultado se repite para las muestras con 28 días, el cual también es de 1,03 veces. La

diferencia entre ambos tipos de cementos es pequeña y no se identifica un patrón de comportamiento. Es probable que el peso de la variable del acelerante sea más importante que el tipo de cemento, por ende, los resultados no varían entre sí.

5.3.2. Inspección visual

El análisis de este ensayo se realizará identificando tres características de la probeta: el cambio de color, fisuración y pérdida de masa por disgregación. El criterio de análisis para cada una de las características se presenta en la tabla 5.8.

Cada una de las características se identificará con un nivel alto, medio, bajo o ninguno según la variación de las mismas en la probeta previo a la exposición a los sulfatos y a los 400 días de exposición continua. El resultado será el promedio de evaluación de las características en 3 probetas por mezcla

Tabla 5.8 Criterio de análisis para la inspección visual

Nivel	Cambio de Color	Fisuración	Disgregación
Alto	Cambio de tonalidad inicial evidente del gris original al marrón claro.	Fisuración que compromete la totalidad de la probeta y donde es imposible continuar la medición de estabilidad dimensional.	Pérdida de parte de la probeta en el contenedor producto de la fisuración completa.
Medio	Cambio de tonalidad inicial del gris original a un gris -marrón.	Fisuración longitudinal o transversal. En donde la fisura es evidente (>1 cm), pero no compromete la integridad de la probeta.	Perdida de secciones (< 1cm) de la probeta producto de fisuración en las esquinas.
Bajo	Cambio de tonalidad del gris original a un tono más leve.	Fisuración en las esquinas de la probeta, sin pérdida de masa.	Perdida de secciones (> 0,5 cm) de la probeta producto de fisuración en las esquinas.
Ninguno	No se evidencian cambios aparentes	No hay fisuración	No hay pérdida de masa

En la tabla 5.9 se presentan los resultados de las probetas analizadas mediante la inspección visual. Las imágenes de las probetas y el resultado de cada una de ellas se encuentran en el anejo A1. En la primera columna se muestran las características a definir, y luego el resultado basado en la clasificación realizada previamente en la tabla 5.8.

Tabla 5.9 Resultados del análisis de inspección visual

Cemento	Acelerante	Inicio de Exposición (días)	Cambio de Color	Fisuración	Disgregación
CI_0.59	REF	28	Ninguno	Ninguno	Ninguna
	AF_0.61	7	Bajo	Bajo	Ninguna
		28	Bajo	Ninguna	Ninguna
	AF_0.42	28	Medio	Ninguna	Ninguna
	AR_1.30	7	Medio	Media	Baja
		28	Bajo	Media	Baja
AR_0.80	28	Medio	Alta	Alta	
CII_0.44	REF	28	Bajo	Ninguna	Ninguna
	AR_0.80	7	Alto	Alta	Alta
		28	Alto	Alta	Alta

El efecto de la proyección se identifica el resultado de los morteros proyectados con los morteros referencia. Los morteros referencia presentaron pocos cambios, únicamente el mortero CII_0.44_REF presentó un cambio de color superficial y se identificó la deposición de un precipitado de color marrón claro en su superficie. Sin embargo, no se apreció ningún indicio de fisuración, ni degradación alguna de las probetas.

Por otro lado, con un par de excepciones, todos los morteros proyectados presentaron algún tipo de fisuración ya sea en los bordes o en las esquinas. Destacándose los casos de las mezclas con acelerante AR_0.80, cuya integridad se comprometió completamente. De esta mezcla ninguna probeta llegó a concluir los 400 días de exposición. La fisuración se atribuye a la expansión de las capas superficiales de las probetas que resulta en tensiones internas en la zona del núcleo. La fisuración se presenta cuando las tensiones producidas por la expansión alcanzan el límite de la resistencia a tracción del material.

Dentro de los morteros proyectados se destaca la variación según *tipo de acelerante* (AF y AR). Los acelerantes alcalinos (AR) presentan una mayor fisuración visible tanto longitudinal como seccional en comparación con los acelerantes libres de álcalis (AF). En estos últimos igualmente se presenta fisuración muy localizada en las esquinas de la probeta, donde el flujo del medio tiende a acumular sulfatos.

El efecto del *tipo de cemento* se observó al comparar probetas con mezclas equivalentes tanto proyectadas CI_0.59_AR_0.80_28 con CII_0.44_AR_0.80_28 como sin proyectar CI_0.59_REF_28 con CII_0.44_REF_28. Se observa que los cambios en las probetas se dieron independientemente del tipo de cemento utilizado. El efecto del tipo de cemento en las probetas proyectadas no se percibió debido al rápido deterioro que sufrieron. Por otro lado, en las probetas referencia tampoco hubo diferencias que resaltar.

Se puede identificar que el tipo de cemento no es una variable que presente diferencias perceptibles como sí lo son el efecto de la proyección y el tipo de acelerante.

El efecto de *la edad de inicio de exposición* se observa al comparar mezclas equivalentes como los son CI_0.59_AF_0.61_7 con CI_0.59_AF_0.61_28 y CII_0.44_AR_0.80_7 con CII_0.44_AR_0.80_28. No se evidencian diferencias perceptibles entre uno y otro tipo de probeta. Cabe destacar que las probetas cuyo inicio de exposición fue a una edad de 7 días presentaron una mayor porosidad con respecto a las probetas cuyo inicio de exposición fueron 28 días. Parte de que no exista una diferencia aparente, a pesar de la porosidad, es que las probetas tuvieron un mayor espacio de acomodo para las fases formadas. A este acomodo y distribución de fases se le conoce como factor de amortiguamiento.

5.3.3. Difracción de rayos X

De los resultados obtenidos en las difracciones se seleccionaron los resultados de las fases yeso y etringita para comparar los resultados. Estas fases se seleccionaron debido a que son las más representativas en un ASE. La cuantificación de la fase AFm no se presenta en los resultados debido a que ninguna mezcla presentó un contenido superior al 0,5 % sobre el total de fases.

El pequeño porcentaje de AFm cuantificado dificulta la identificación de tendencias. Este resultado es producto de una cuantificación elevada de la calcita (> 50 %) con respecto al resto de fases. El origen del contenido de calcita es el árido que es de origen calcáreo.

En la figura 5.9 se presenta el porcentaje de yeso en función de la mezcla. La fase yeso se considera como una fase transitoria entre la fase AFm y la etringita, por ello su relevancia. Los resultados se muestran en 4 tiempos específicos de exposición: 20, 40, 150 y 300 días.

Las mezclas CI_0.59_AR_0.80_28, CII_0.44_AR_0.80_7 y CII_0.44_AR_0.80_28 presentaron daños que comprometieron la integridad de la probeta antes de algunas de las mediciones. En dichas probetas, no se realizaron las mediciones posteriores al deterioro dado que el ingreso libre de sulfatos a la matriz compromete la interpretación de resultados. Por lo tanto, los resultados faltantes se identifican dentro de la figura 5.9 con una línea roja intermitente.

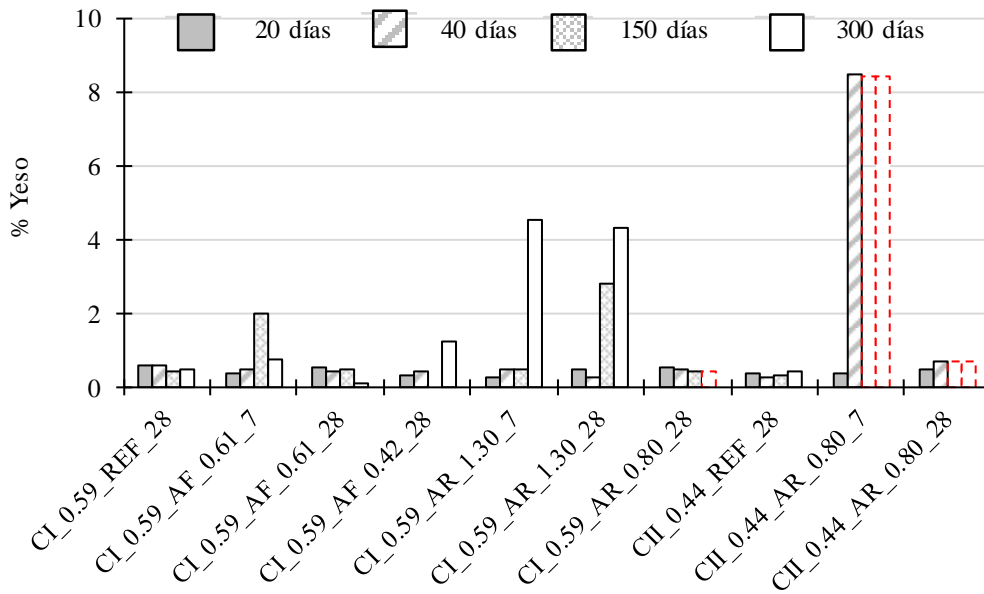


Figura 5.9 Contenido de yeso en función del tiempo de inmersión en la solución Na_2SO_4

La *influencia del proceso de proyección* se observa al identificar que las mezclas referencia poseen porcentajes de yeso inferiores al 1 % y su contenido es en promedio 2,13 veces menor que las mezclas proyectadas. La diferencia en los resultados de ambas se base en la diferencia de la matriz porosa. Las mezclas proyectadas presentan 1,19 veces más porosidad que las mezclas referencia, lo que permite un mayor ingreso de sulfatos.

Parte de los efectos en la formación del yeso secundario se observan en los resultados de inspección visual. En donde las mezclas más dañadas son las que también presentan mayor formación de yeso secundario. La fisuración de la probeta es producto de una posible formación de fases expansivas y una descalcificación de las fases portlandita y C-S-H.

Dentro de las mezclas proyectadas, la *influencia del tipo de acelerante* se identifica al comparar las mezclas equivalentes con acelerantes AF y AR. Como se observó en los resultados de los capítulos 3 y 4, al incorporar el acelerante a la mezcla el yeso se consume rápidamente y luego de las primeras horas, no se evidencio contenido de yeso en las mezclas. Por lo tanto, el yeso cuantificado en la figura 5.9 corresponde a una formación secundaria de esta fase.

Las mezclas con acelerantes AR presentan resultados 3,70 veces más altos de contenido de yeso que las mezclas con el acelerantes AF. Las mezclas con acelerante AF no superan en ningún caso el 2% en el contenido de yeso. Un alto contenido de yeso se asocia a un ingreso mayor de sulfatos a la matriz. Es por eso que las mezclas más porosas presentaron también los contenidos más altos de contenido de yeso. Las mezclas que presentaron un mayor contenido de yeso también coinciden con un deterioro mayor,

según los resultados de la inspección visual. Este mayor deterioro es producto del proceso de descalcificación de la matriz que necesita el yeso para formarse. El cual reduce las prestaciones mecánicas de la mezcla y facilita la fisuración.

La *influencia del tipo de cemento* se observa al comparar mezclas equivalentes con CI_0.59 y CII_0.44. Los primeros presentan, en promedio, 1,25 veces más de yeso en todas las edades. Sin embargo, entre los resultados de porosidad se observó que la porosidad es muy similar entre ambos tipos de mezcla. En la inspección visual tampoco se evidenció diferencias significativas. Por lo tanto, no se puede definir una tendencia clara en esta variable.

Por último, se comparan las mezclas según la cuarta variable, *el inicio de exposición*. Se compararon mezclas cuya edad de inicio de exposición a los sulfatos fue a los 7 días y otras mezclas cuya edad de inicio fueron los 28 días. Las primeras presentaron, en promedio 3,6 veces más yeso, en el promedio de todas las cuantificaciones realizadas. Sin embargo, este resultado está influenciado por la mezcla CII_0.44_AR_0.80_7, que tuvo un resultado fuera de la tendencia.

Al comparar ambos tipos de mezclas, se encuentra que las mezclas cuya edad de inicio de exposición fueron 7 días presentan mayor porosidad que las mezclas cuyo inicio de exposición fue a una edad de 28 días. La diferencia entre la porosidad de ambas edades es pequeña (2,2 % en mezclas proyectadas y 5,9 en mezclas referencia), sin embargo, hay que tomar en cuenta la distribución de la matriz porosa en estas mezclas. En donde al haber mayor porosidad y más interconexión de poros, los sulfatos penetran con mayor facilidad.

Por otro lado, en la inspección visual se observó que no hay mayor diferencia entre los resultados de ambas edades de inicio de exposición. Por lo tanto, a pesar de la mayor formación de yeso secundario, este se distribuye entre la matriz porosa causando los mismos cambios de color o fisuración entre ambos tipos de mezclas.

La figura 5.10 muestra el porcentaje de la fase etringita en las muestras en función de los días de exposición a la solución con Na_2SO_4 . Al igual que en la figura 5.9, las mediciones que no se pudieron realizar por el deterioro de las probetas se identifican con una línea roja e intermitente.

El contenido de etringita se asocia a dos fenómenos. El primero de ellos es que el contenido cuantificado proviene del propio proceso de hidratación de la mezcla. La etringita no es un producto final de la hidratación, se produce inicialmente hasta que es inestable y pasa a formar otra fase. Por lo tanto, en un proceso normal de hidratación, la etringita no tendría que tener un aumento en su contenido, durante en el intervalo de tiempo que se evaluó en este ensayo. El segundo fenómeno al que se asocia la etringita

es a una formación secundaria producto del ingreso de sulfatos a la matriz. Es por esto que si hay una variación positiva en los contenidos de etringita se asocia a este fenómeno.

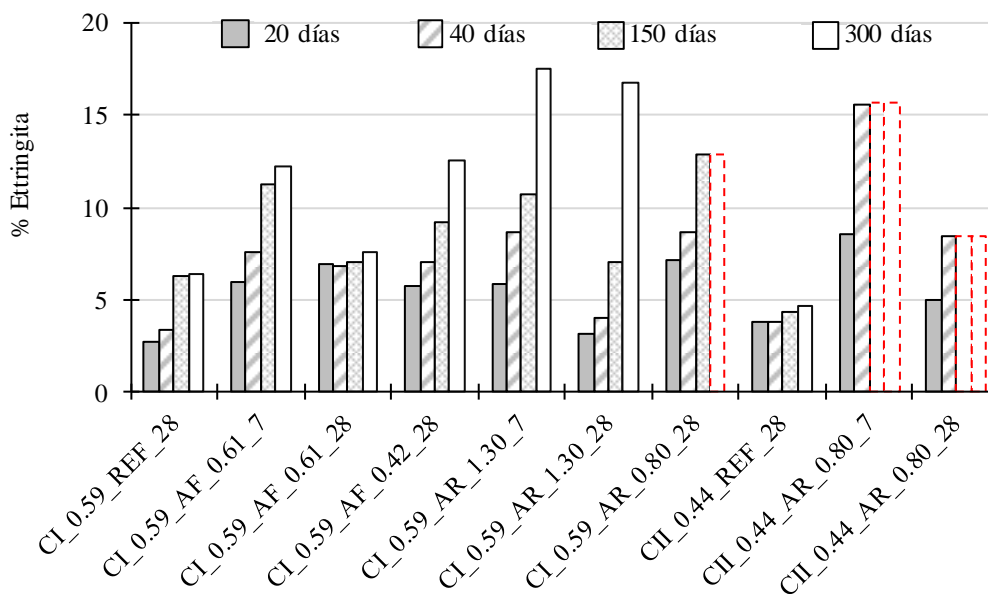


Figura 5.10 Contenido de etringita en función del tiempo de inmersión en la solución Na_2SO_4

La *influencia del proceso de proyección* se identifica en los resultados de los morteros equivalentes proyectados y morteros referencia. Los primeros, tienen en promedio, a los 20 días de inmersión, 1,72 veces más porcentaje de etringita que los segundos. Dicha diferencia aumenta a los 300 días de inmersión hasta 1,93 veces.

La diferencia entre ambas se explica en la mayor porosidad que muestran las mezclas proyectadas. Lo que permite a su vez, la formación de más yeso secundario, tal y como se vio en los resultados de la figura 5.9. Además, la introducción de acelerante a las mezclas proyectadas tiene como consecuencia una variación positiva en la relación $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_3$. Por ende, la disponibilidad de productos expansivos será mayor en mezclas con acelerante.

Las consecuencias de la formación secundaria de etringita se observan en la inspección visual. En donde, producto de la formación de etringita y por consiguiente presiones en los poros, se presentó la fisuración solamente en las mezclas proyectadas. A esto se le añade la descalcificación en la matriz, la cual se observó en las mezclas proyectadas al formar un mayor contenido de yeso secundario en comparación con las mezclas referencia. La descalcificación tiene como consecuencia la reducción de las prestaciones mecánicas de la mezcla, por ende, facilita la fisuración y disgregación.

La formación de etringita secundaria esta también influenciada por *el tipo de acelerante*. A los 40 días de inmersión, las mezclas con los AR (CI_0.59_AR_1.30_28 y

CI_0.59_AR_0.80_28) comparadas con las mezclas con acelerantes AF (CI_AF_0.61_5%_28 y CI_0.59_AF_0.42_28) tienen resultados similares 6,32 % y 6,89 %, respectivamente. Sin embargo, los resultados a los 300 días de inmersión indican que en las mezclas con acelerantes alcalinos tienen en promedio 1,66 veces más etringita que las mezclas con acelerantes libres de álcali.

Los resultados son consecuencia de una mayor porosidad en las mezclas con acelerantes AR con respecto a las mezclas con acelerantes AF. Esto permitió un ingreso superior de sulfatos, lo cual se evidenció en la mayor formación de yeso secundario. La mayor formación de etringita fue una combinación de la mayor formación de yeso y la mayor relación C_3A/SO_3 que propicia la formación de fases con potencial expansivo. Esta mayor relación C_3A/SO_3 permitió a las mezclas con acelerantes AR la formación de 2,71 veces más de fase AFm con respecto a los acelerantes AF (según resultados capítulo 3).

Una excepción a esta tendencia es la mezcla CI_0.59_AR_1.30_28, esta tiene una relación C_3A/SO_3 superior a la mezcla CI_0.59_AR_0.80_28. La diferencia en la tendencia puede ser causada por la introducción de sodio a la mezcla. Este elemento está presente en los acelerantes AR_0.80 y AR_1.30 en forma de $NaOH^-$ y tiene como función regular el pH del acelerante [23]. En la presencia de altas dosis de sodio, la fase AFm que se forma es conocida como fase U [26]. La fase U pertenece al grupo de estructuras laminadas de manera hexagonal o pseudo-hexagonal como el AFm, donde el sodio está presente entre las láminas.

La presencia del sodio entre las láminas incrementa la distancia interlaminar de los cristales [26] y puede conducir a un aumento de la solubilidad del AFm y del C-S-H. Además, la transformación de la fase U a etringita, formaría espacios en la matriz permitiendo la entrada de más iones sulfato y una descalcificación más rápida de las fases. Es por ello, que en los resultados de inspección visual, las mezclas con acelerante AR_0.80 presentan un deterioro superior al resto. Este acelerante es el que presenta los contenidos más altos de sodio con respecto al contenido total de su composición.

La influencia del *tipo de cemento* se observa cuando se comparan las mezclas equivalentes con cemento CI_0.59 y CII_0.44 (CI_0.59_REF_28 con CII_0.44_REF_28 y CI_0.59_AR_0.80_28 con CII_0.59_AR.080_28). La mezcla CI_0.59_REF_28 presenta, en promedio, 1,10 veces el contenido de etringita que la mezcla CII_0.44_REF_28. Este resultado, está directamente relacionado con el mayor contenido de C_3A en el cemento CI_0.59 en comparación con el CII_0.44 (tabla 5.1). La misma tendencia no se observó en las mezclas proyectadas CI_0.59_AR_0.80_28 y CII_0.44_AR_0.80_28 debido al daño que presentaron en pocos días de exposición a los sulfatos.

A pesar de la mayor formación de etringita en las mezclas CI_0.59_REF_28 con respecto a las mezclas CII_0.44_REF_28, estos resultados son los más bajos con respecto a todas las probetas. No se evidenciaron cambios importantes en la inspección visual de la probeta. Se presentó únicamente el cambio de color en las probetas de la mezcla CII_0.44_REF_28. Por lo tanto, es evidente, que el bajo contenido de C₃A en ambos cementos no permite un mayor deterioro en las probetas.

La influencia de la *edad de inicio de exposición* a los sulfatos se observa al comparar las mezclas CI_0.59_AF_0.61_7 con CI_0.59_AF_0.61_28 y CI_0.59_AR.1.30_7 con CI_0.59_AR_1.30_28. Se observa en ambas edades de inicio de exposición una tendencia a incrementar el contenido de etringita. A los 300 días de inmersión, las de 7 días tienen 1,33 veces más etringita que las de 28 días.

La diferencia en los resultados son producto de la mayor porosidad y mayor formación de yeso secundario en las mezclas con la menor edad de inicio de exposición. Sin embargo, no se evidenciaron mayores diferencias en la fisuración evaluada en la inspección visual. Si se observó un mayor cambio de color en las mezclas con la edad menor de inicio de exposición. Esto es producto de permitir un mayor ingreso de sulfatos, pero la matriz porosa permitió un acomodo de las fases creadas, evitando la fisuración.

5.3.4. Resistencia a la compresión

En la tabla 5.10 se muestra la resistencia a la compresión a los 98 días de probetas expuestas a un ambiente agresivo, no agresivo y la diferencia entre ellas. En todos los casos se observa una pérdida de resistencia en las muestras expuestas a un ambiente agresivo con respecto a las que no.

Tabla 5.10 Resistencia a la compresión de morteros curados en agua y en una solución de Na₂SO₄

Mezcla	Resistencia a la compresión a los 98 días				
	En Agua		En solución con Na ₂ SO ₄		Diferencia (%)
	\bar{X} (MPa)	CV (%)	\bar{X} (MPa)	CV (%)	
CI_0.59_REF_28	38,66	5,48	36,80	11,38	-4,83
CI_0.59_AF_0.61_7	31,48	26,04	29,15	21,04	-7,38
CI_0.59_AF_0.61_28	33,32	19,78	31,19	24,07	-6,40
CI_0.59_AR_1.30_7	31,57	12,96	16,98	23,06	-46,24
CI_0.59_AR_1.30_28	34,70	23,93	23,69	19,74	-31,72

Se identifica la *influencia del proceso de proyección* al comparar las muestras proyectadas con las de referencia, las primeras presentan 4,74 veces más pérdida de resistencia a la compresión. La mezcla CI_0.59_REF_28 presenta la mayor resistencia a la compresión y la menor variación entre todas las mezclas. En ensayos anteriores, se

observó que las muestras proyectadas tienen la tendencia de mayor formación de etringita (figura 5.10). Además, se observó una mayor formación de yeso secundario, lo cual es producto de una descalcificación de la matriz. Por ello, al presentarse un mayor deterioro en la matriz, tiene como consecuencia una pérdida de resistencia mecánica.

En las mezclas proyectadas, la influencia del *tipo de acelerante* se observa al comparar las mezclas con acelerantes AR y AF. Los morteros CI_0.59_AR_1.30_28 presentan una pérdida de resistencia a la compresión del 31,27 %, mientras que la mezcla equivalente CI_0.59_AF_0.61_28 tuvo una variación negativa del 6,4 %. Los resultados se explican dada la mayor formación de etringita (Figura 5.10) en los acelerantes AR que se manifestó en un mayor deterioro en la inspección visual (tabla 5.9). La mayor formación de etringita, producto de la transformación de la fase AFm, causa tensiones en el poro. Cuando dicha tensión alcanza la resistencia mecánica de la matriz, se produce el inicio de la microfisuración. Al estar fisurado el testigo, el límite de resistencia a la compresión se alcanzó con menos carga.

En este ensayo no se realizó la evaluación de la variable *tipo de cemento* por un tema de disponibilidad de material y que este ensayo representa una prueba destructiva.

El efecto de la *edad de inicio de exposición* se observa al comparar las mezclas equivalentes CI_0.59_AF_0.61_7 con CI_0.59_AF_0.61_28 y CI_0.59_AR_1.30_7 con CI_0.59_AR_1.30_28. Los resultados de la tabla 5.10 muestran que los morteros que iniciaron la exposición a los 7 días muestran las mayores pérdidas de resistencia. Lo cual es producto de una mayor formación de etringita y una mayor porosidad. Hay que tomar en cuenta que los resultados de inspección visual (tabla 5.9) muestran que no hay diferencias evidentes entre ambos inicios de exposición. Sin embargo, los resultados de resistencia a la compresión muestran que es posible que el deterioro sea interno y no haya deterioro superficial evidente.

5.3.5. Estabilidad dimensional

La figura 5.11 muestra los resultados de estabilidad dimensional en los especímenes. Para facilitar su interpretación, los resultados se dividen según el tipo de acelerante. Con el fin de evaluar el efecto del ASE en las mezclas, el resultado medido de las probetas en agua se restó del resultado medido en las probetas inmersas en la solución con Na_2SO_4 . Con ello se busca representar la tendencia de expansión exclusivamente del ASE, dado que existen otros factores que podrían producir una expansión de la probeta.

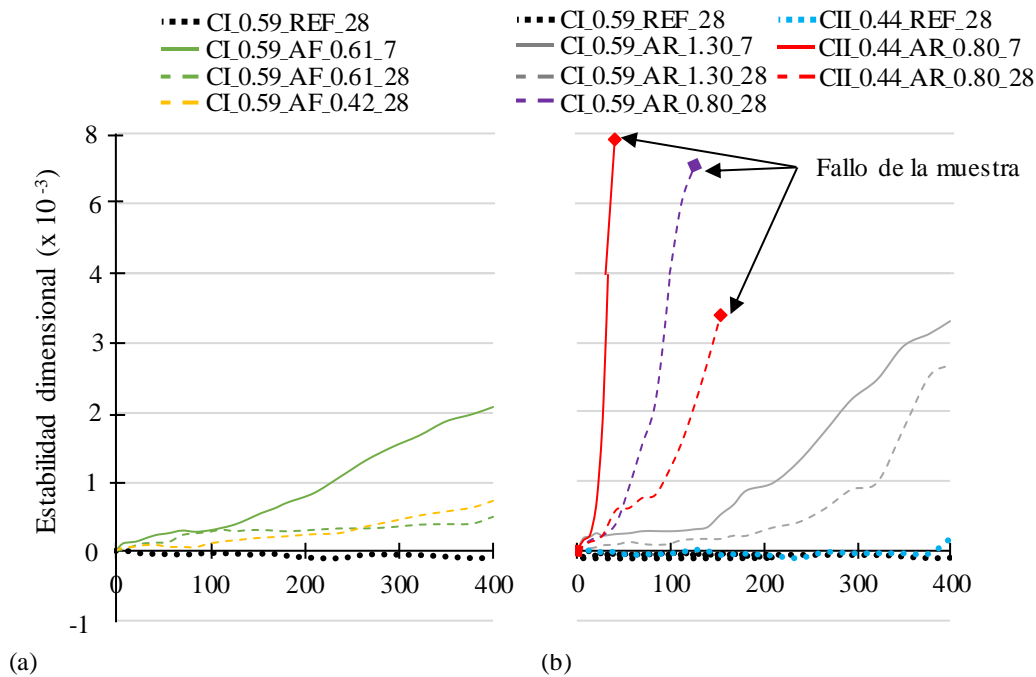


Figura 5.11 Estabilidad dimensional en mezclas referencia y proyectadas con acelerante (a) AF y (b) AR

El *efecto de proyectar* se identifica al comparar las mezclas proyectadas con tendencia expansiva y las referencia cuya expansión es cercana a 0. Las mezclas referencia (CI_0.59_REF_28 y CII_0.44_REF_28) presentan resultados similares tanto en la solución con Na_2SO_4 como en agua, es por ello que el cambio de dimensión es cercano a 0. Este resultado es esperable debido a que ambos son cementos denominados sulfo-resistentes. Además, poseen una relación $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_3$ cercana a 0,33, por ende, presentaran una fase AFt más estable disminuyendo la formación de la fase AFm. Si bien hay un proceso de formación de etringita según los resultados de DRX (figura 5.10), no es suficiente para generar expansiones en la probeta.

Dentro de las probetas proyectadas, se identifican variaciones según *el tipo de acelerante*, las mezclas con acelerante AR 0.80 tuvieron daños antes del fin del ensayo. Las diferencias entre los resultados de las mezclas con acelerante AR con respecto a las mezclas con acelerante AF, siguen la misma tendencia que los resultados de resistencia a la compresión (tabla 5.10), inspección visual (tabla 5.9) y de la formación de etringita (figura 5.11).

En general, la tendencia de expansiones en muestras proyectadas sigue la relación $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_3$ de las mezclas, con la excepción de las mezclas con el acelerante AR_0.80. Este acelerante, facilita la disolución de la fase AFm al incorporar un mayor contenido de sodio en comparación con el acelerante AR_1.30, por ende, proporciona las condiciones para una mayor formación de etringita secundaria.

El efecto del *tipo de cemento* muestra que si se utiliza el cemento CI_0.59 se obtienen expansiones 2,69 veces superiores que si se utiliza el cemento tipo CII_0.44. Sin embargo, dicha diferencia solo aparece en muestras proyectadas, en muestras referencia, por el contrario, la diferencia es irrelevante. Las mezclas con el cemento CI_0.59 presentan una relación C_3A/SO_3 mayor y como se ha explicado esto ante un ASE generará más vacíos y más formación de etringita.

El efecto de la *edad de inicio de exposición*, se observa en las muestras equivalentes con 7 días de edad de inicio (CI_0.59_AF_0.61_7, CI_0.59_AR_1.30_7 y CII_0.44_AR_0.80_7) con respecto a las mezclas con 28 días de edad de inicio (CI_0.59_AF_0.61_28, CI_0.59_AR_1.30_28, y CII_0.44_AR_0.80_28). En estas mezclas, la mayor expansión se presenta en las mezclas cuya edad de inicio de exposición fueron 7 días. Dicho resultado, en conjunto con lo mostrado en los resultados de resistencia a la compresión (tabla 5.10), expone que a pesar de no mostrar fisuración evidente en la inspección visual (tabla 5.9) si hay expansiones internas que han llevado a la probeta a perder resistencia.

5.3.6. Velocidad de propagación de onda de ultrasonido (VPU)

Para identificar más claramente las tendencias se ha realizado una regresión no lineal de los resultados promedio de VPU para cada tipo de mezcla, el resultado en función del tiempo se muestra en la figura 5.12. Los resultados se exponen de manera separada para las mezclas con acelerantes AF (figura 5.12.a) y AR (figura 5.12.b), con el objetivo de facilitar la interpretación de ellos.

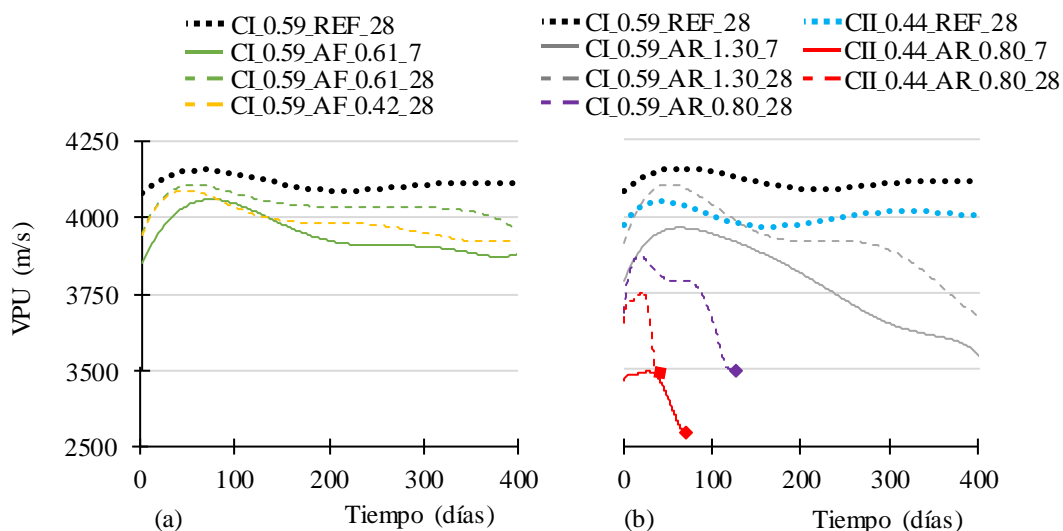


Figura 5.12 Regresión no lineal de los resultados de VPU según el tipo de acelerante (a) AF y (b) AR

La tabla 5.11 resume los puntos más importantes extraídos del análisis de las curvas de VPU de la figura 5.12. Los puntos destacados corresponden a la VPU inicial (antes de la inmersión), el valor máximo de VPU alcanzado (se asocia con el inicio del deterioro), el efecto del deterioro (última medición menos el punto máximo) y la variación total desde el tiempo 0 de inmersión hasta los 400 días.

La VPU depende de la densidad y la porosidad de la matriz evaluada. La aparición de micro fisuras que resulten en un aumento de la porosidad o incremento de los espacios internos de la matriz se apreciarían como una reducción de la VPU. En ese sentido se considera que dicho parámetro sirve de referencia para evaluar la degradación de la matriz.

Tabla 5. 11 Resumen de los puntos más importantes obtenidos de las curvas VPU en la figura 5.12

Mortero	Valor inicial (m/s)	Valor máximo (m/s)	Tiempo de exposición en el máximo (días)	Variación desde el máximo hasta la última medición(m/s)	Variación desde 0 hasta 400 días (m/s)
CI_0.59_REF_28	4055,6	4158,9	126	-46,1	57,2
CI_0.59_AF_0.61_7	3881,9	4115,1	56	-230,2	3,0
CI_0.59_AF_0.61_28	3938,5	4107,1	56	-146,0	22,6
CI_0.59_AF_0.42_28	3946,9	4104,7	21	-163,5	-5,7
CI_0.59_AR_1.30_7	3826,3	4007,4	42	-474,8	-293,8
CI_0.59_AR_1.30_28	3872,8	4107,8	28	-454,2	-219,2
CI_0.59_AR_0.80_28	3697,0	3887,8	28	-438,7	-247,9 (*)
CII_0.44_REF_28	3980,5	4062,7	126	-50,8	31,4
CII_0.44_AR_0.80_7	3318,6	3471,4	21	-797,2	-644,4 (*)
CII_0.44_AR_0.80_28	3651,5	3753,7	21	-338,8	-236,6 (*)

(*) Las mezclas tuvieron daños que impidieron la toma de resultados previo a la conclusión del ensayo

La forma de las curvas de la figura 5.12 presentan un valor inicial que se asocia a la porosidad y microestructura de la matriz. A partir de allí, presentan un incremento en la VPU producto de la hidratación que reduce la porosidad o del propio ASE que en un primer momento podría llenar los poros y reducir también la porosidad. Para continuar con un valor máximo de VPU donde los resultados empiezan a bajar. Dicha disminución de VPU está asociada con la degradación de la matriz, producto del ambiente agresivo.

El *efecto de la proyección* se observa al comparar las mezclas equivalentes proyectadas con las mezclas de referencia. En el valor inicial las mezclas referencia presentan los resultados más altos de VPU y se debe a una matriz más compacta y menos porosa. Además, al comparar los valores máximos que alcanza cada una de las mezclas, las mezclas referencia obtienen los resultados más altos de VPU. Esto se debe a una

menor entrada de sulfatos a la matriz y de entrar la disponibilidad de fases con potencial expansivo no es tan elevada como en las mezclas proyectadas.

El punto máximo de VPU sucede en las mezclas proyectadas (21-56 días) en menos tiempo de exposición que en las mezclas referencia (126 días). Estos resultados muestran que la introducción del acelerante y el proceso de proyección derivan en una matriz más débil, haciéndola más vulnerable a un ASE. Luego de alcanzar el punto máximo de VPU, las mezclas referencia se degradan menos (-41.1 m/s a -50.8 m/s) que las proyectadas (-146.0 m/s a -797.2 m/s). Esto indica que la micro-fisuración en las matrices aceleradas inicia a menor edad y es más intensa que las matrices sin acelerar.

Tras 400 días de exposición, las mezclas CI_0.59_REF_28 y CII_0.44_REF_28 presentan la mayor variación positiva de VPU, los cuales son 57.2 m/s y 31.4 m/s, respectivamente. En contraste, las muestras proyectadas presentan variaciones en VPU desde 22.6 m/s hasta -644.4 m/s desde 0 hasta 400 días. Esto indica que las muestras proyectadas presentan mayor deterioro y una matriz más débil que antes del inicio de la exposición.

Dentro de las mezclas proyectadas *el efecto del tipo de acelerante* se observa en las mezclas equivalentes con los acelerantes AR y AF. Se identifica que el valor inicial de VPU es más alto (1,04 veces) en las mezclas con los acelerantes AF y se debe a una matriz menos porosa (tabla 5.7) y a una hidratación con una relación C_3A/SO_3 (tabla 5.4) más cercana al valor óptimo. Esto último, permite grados de hidratación mayores consiguiendo llenar los vacíos de la matriz.

El punto máximo sucede relativamente en el mismo momento entre ambas mezclas, solamente la mezcla CI_0.59_AF_0.61_28 presenta dicho punto de manera más tardía a los 56 días de exposición. El proceso de deterioro afecta las mezclas con los acelerantes alcalino en un mayor grado que los que contienen acelerantes libres de álcalis. La reducción en la VPU promedio fue de 2,88 veces mayor en las mezclas con acelerantes AR que con los acelerantes AF. Este resultado está en línea con los derivados de la inspección visual (tabla 5.9), difracción rayos X (figura 5.9 y 5.10), estabilidad dimensional (figura 5.11), y resistencia a la compresión (tabla 5.10).

Dentro de los tipos de acelerante se identifican diferencias en los resultados cuando se utilizan los dos tipos de acelerante AR. La principal diferencia entre las mezclas con el acelerante AR_0.80 y AR_1.30 es el rápido deterioro que tuvieron las primeras. La degradación completa no se dio en las probetas con el acelerante AR_1.30, mientras que con el acelerante AR_0.80 no se pudieron realizar mediciones a partir de los 126 días. Se identifica que la diferencia entre ellas podría proceder de la formación de las fases AFm con alta concentración de sodio. Esto derivaría en una fase con mayor solubilidad y

por ello se forme más etringita secundaria causando un mayor grado de deterioro en la matriz.

El *efecto del tipo de cemento* se identifica en las mezclas equivalentes con CI_0.59 y CII_0.44. Los resultados de la medición inicial no identifican una tendencia clara, en sí, las mezclas con el cemento CI_0.59 tienen 1,01 veces la VPU inicial que las mezclas equivalentes con el cemento CII_0.44. Posterior al valor inicial, se alcanza en todas las mezclas un valor máximo donde tampoco se evidencia una tendencia. Los resultados del máximo de VPU utilizando el tipo de cemento CI_0.59 son 1,03 veces más que el de las mezclas con el cemento CII_0.44. Además, el periodo de exposición con la que se alcanza el máximo es igualmente similar, 7 días de diferencia para los morteros CI_0.59_AR_0.80_28 y CII_0.44_AR_0.80_28 y ninguna diferencia para los morteros CI_0.59_REF_28 y CII_0.44_REF_28.

La variación de VPU desde el punto máximo y el último punto de medición tampoco identifica tendencias. Misma situación ocurre en la variación de VPU desde el punto inicial hasta el final. La principal diferencia entre los tipos de cemento se encontró en la degradación más rápida de la mezcla CII_0.44_AR_0.80_28, la medición de esta se interrumpió por el deterioro a los 42 días de medición, mientras que la mezcla CI_0.59_AR_0.80_28 se pudo medir hasta los 126 días. Sin embargo, entre las mezclas CI_0.59_REF_28 y CII_0.44_REF_28 no se identificó ninguna tendencia clara. Por lo tanto, en el caso de la evaluación de degradación por VPU no se evidenciaron variaciones significativas en el uso de los cementos analizados.

Según *la edad de inicio de exposición*, se analizaron los resultados de las mezclas equivalentes. Inicialmente, la VPU inicial es 1,04 veces mayor en las mezclas expuestas a los sulfatos a los 28 días que a las mezclas expuestas a los 7 días. Por otro lado, el valor máximo de VPU también es superior en 1,03 veces en las mezclas que iniciaron la exposición a los 28 días en comparación con las mezclas que iniciaron a los 7 días. A partir de allí, la reducción de VPU desde el punto máximo hasta el final del ensayo es 1,65 veces mayor en las mezclas expuestas a los 7 días en comparación con las equivalentes expuestas a los 28 días. Sin embargo, este último resultado está muy influenciado por la mezcla CII_0.44_AR_0.80_7. Sin el efecto de esta mezcla los resultados serían muy similares entre sí.

El mayor deterioro de las mezclas donde la exposición inicio más temprano se asocia a dos efectos, la porosidad y la resistencia mecánica. La mayor porosidad en las mezclas que iniciaron la exposición a los 7 días, influye en un mayor factor de amortiguamiento al tener más espacio para el acomodo de nuevas fases. Sin embargo, al tener una mayor porosidad también permite la entrada de mayor cantidad de sulfatos a la matriz. Por otro lado, las mismas mezclas presentan una menor resistencia mecánica en

comparación con las mezclas donde el inicio de exposición fue a los 28 días. En consecuencia, las mezclas donde se inició la exposición a edades más tempranas presentan una degradación mayor y más rápida.

5.3.7. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La figura 5.13 muestra uno de los poros en la mezcla CI_0.59_REF_28 a 400 días. Las regiones analizadas mediante EDS se indican con un círculo en la correspondiente imagen. Además, el conteo de las intensidades de EDS se presenta en la parte superior de cada imagen y se define como 100 el contenido de calcio.

Basado en el ensayo EDS, la figura 5.14.a muestra relaciones Al/Ca, Si/Ca y Al/S iguales a 0,24, 0,16 y 0,72, respectivamente, indicando una zona con C-S-H, etringita y fases AFm. En la figura 5.14.b se muestra una formación de cristales tipo agujas y está caracterizada por una relación Al/S de 0,63 que corresponde a la fase etringita con una dosis de sulfatos.

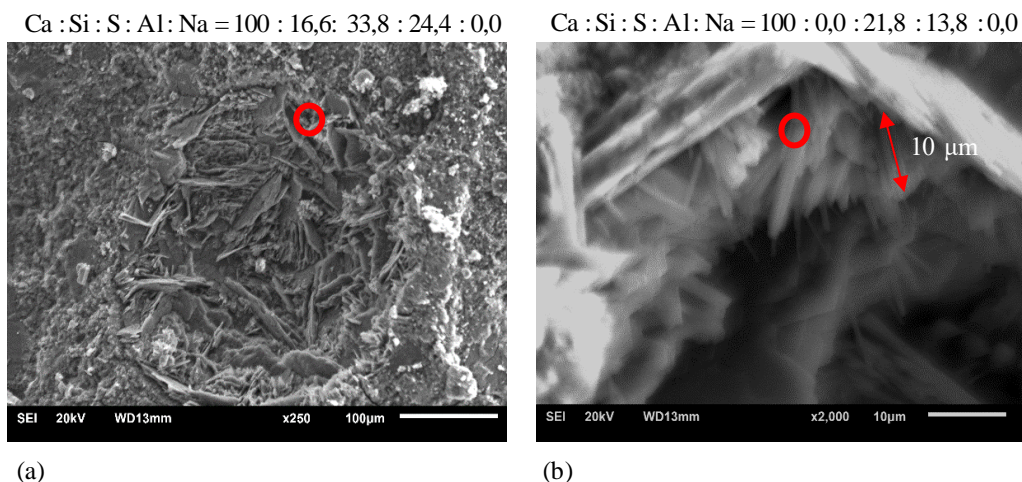


Figura 5.13 Imágenes MEB y análisis EDS de detalles de (a) un poro y (b) formación de etringita en la mezcla CI_0.59_REF_28.

La figura 5.13.a muestra un depósito de cristales con forma de plato dentro de un poro. Las fases etringita y AFm coexisten en este poro y el origen de ambos puede ser de formación secundaria o debido a la hidratación.

En la figura 5.13.b, se muestran formaciones de cristales con forma de aguja y 10 µm de longitud. Según los resultados de EDS, esta fase es etringita y sulfato producto de la hidratación o del ASE. Al observar los resultados de estabilidad dimensional (figura 5.11) y VPU (figura 5.12), la posible formación de etringita (independientemente del origen) no produjo expansiones o degradación en la matriz.

La figura 5.14 muestra el análisis MEB y los respectivos EDS en las imágenes de la mezcla CI_0.59_AF_0.61_28 a 400 días de exposición. Los resultados del espectro EDS muestran las relaciones Al/Ca, Si/Ca y Al/S iguales a 0,11; 0,19 y 1,10, respectivamente. Dichas relaciones indican que los hidratos formados pueden estar compuestos de C-S-H y fases AFm.

En la figura 5.14.b, se muestra uno de los poros de la mezcla. En dicho poro se observa una formación de cristales con forma tipo agujas. Las agujas de la formación tienen una dimensión de 20 μm y una relación Al/S de 0,30, indicando una combinación de etringita y sulfato. Este último, puede tener origen en el acelerante, en el yeso del cemento o propiamente producto del ASE.

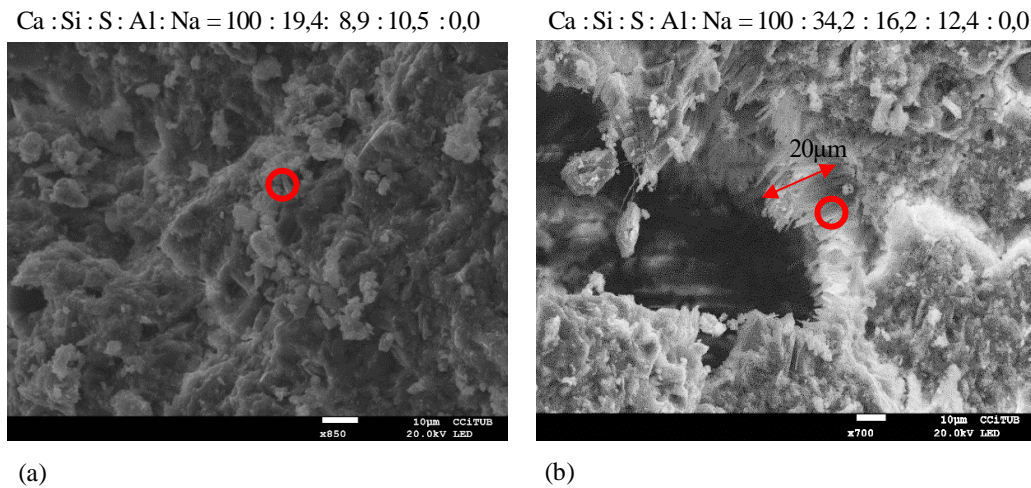


Figura 5.14 Imágenes de MEB y análisis EDS del (a) detalle de la matriz y (b) de formación de etringita en la mezcla CI_0.59_AF_0.61_28

En la figura 5.14.a, la fase sulfoaluminato dominante es la AFm, la cual está relacionada con el proceso de hidratación de la matriz. En la figura 5.14.b, la formación de etringita dentro de este poro puede estar relacionada con lo observado en los resultados obtenidos en el ensayo de DRX (figura 5.10). El cual, mostró un constante incremento de los porcentajes de etringita debido a la inmersión en la solución con Na_2SO_4 . Sin embargo, la etringita observada también puede ser producto del proceso de hidratación, pero la muestra al tener una edad de más de 400 días es poco probable. Esta mezcla no reveló una expansión (figura 5.11) que causara señales importantes de deterioro en la inspección visual (tabla 5.9), por lo tanto, no se forma etringita suficiente para generar daños perceptibles en la matriz.

La figura 5.15.a muestra las imágenes de la mezcla CI_0.59_AR_1.30_28 a 400 días de exposición. El análisis EDS muestra relaciones Al/Ca, Si/Ca, Al/S y Na/Ca iguales a 0,12; 0,09; 0,33 y 0,07, respectivamente e indican una composición de etringita, C-S-H

y sodio. Por otro lado, la figura 5.15.b muestra uno de los poros de la misma mezcla. El análisis EDS identifica una relación Al/S igual a 0,46, que muestra la fase etringita con la presencia también de sulfato.

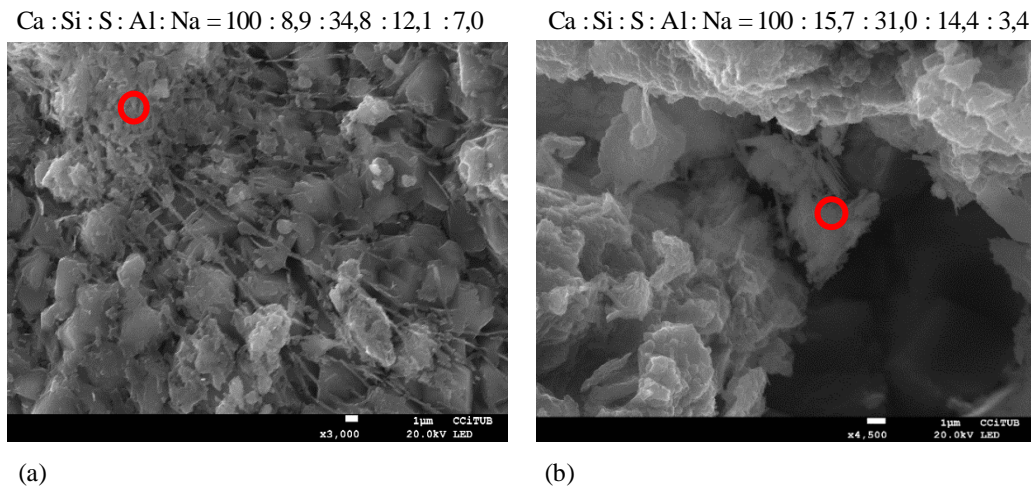


Figura 5.15 Imágenes MEB y análisis EDS del (a) detalle de la matriz y (b) de la formación de etringita en la mezcla CI_0.59_AR_1.30_28

Los resultados exponen la presencia de sodio en la muestra, el cual puede tener un origen relacionado con la inclusión del acelerante alcalino más que por la exposición a Na_2SO_4 . El acelerante alcalino está compuesto por una solución de aluminato de sodio, los iones Na^+ y $\text{Al}[(\text{OH})_4]^-$ se incorporan en la matriz durante el proceso de proyección e hidratación. Dependiendo de la concentración de Na^+ , puede formar parte de fases junto con el calcio y el aluminato.

La presencia de sodio puede provocar una matriz más porosa [59,60] producto de la variación en la composición de las fases C-S-H y AFm. En la figura 5.15.a el sodio se encuentra junto con el C-S-H, lo cual cambia el sistema a uno de baja densidad por una menor relación $(\text{Ca-S}) / (\text{Si+Al})$ comparada con los sistemas formados por los acelerantes libres de álcalis. La fase AFm no se encontró en la figura 5.15 y es posible que su ausencia se deba al aumento de su solubilidad producto de la presencia de sodio en la matriz.

En la figura 5.15.b, el análisis EDS expone que en la muestra analizada la fase AFm no está presente. Debido al avanzado periodo de hidratación (> 400 días) la ausencia de AFm puede deberse más a un proceso de disolución en beneficio de la formación de etringita, que al proceso de hidratación de la mezcla. En línea con la ausencia de AFm, se evidenciaron resultados asociados a procesos de formación de etringita secundaria en DRX (figura 5.10), expansión en la estabilidad dimensional (figura 5.11) y degradación en la VPU (figura 5.12).

La figura 5.16 presenta las imágenes MEB y el respectivo EDS de la mezcla CI_0.59_AR_0.80_28 a 400 días de exposición. En la figura 5.16.a, los resultados de EDS, muestran que los hidratos presentes están formados por relaciones Al/Ca, Si/Ca, Al/S y Na/Ca iguales a 0,07; 0,15; 0,38 y 0,23, respectivamente. Las relaciones en los hidratos indican una posible composición de C-S-H y etringita, ambas con sodio.

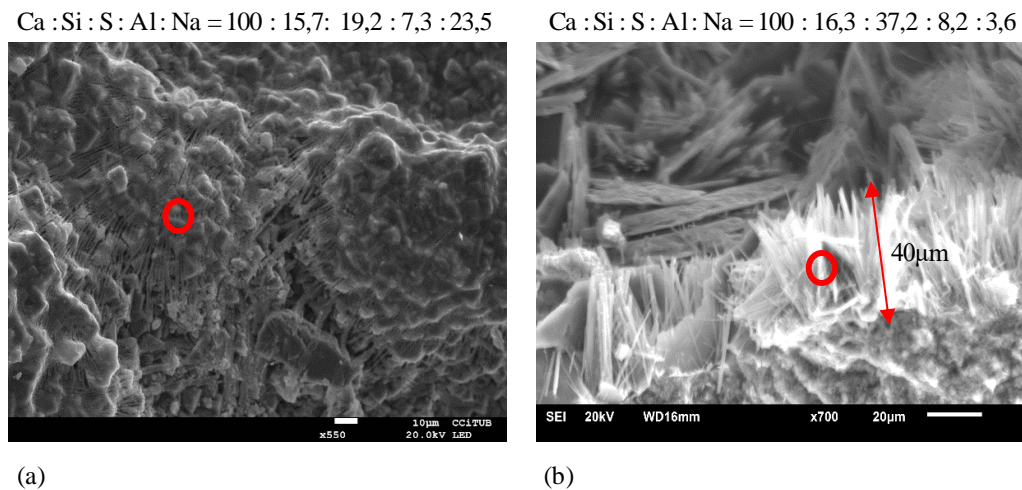


Figura 5.16 Imágenes MEB y análisis EDS del (a) detalle del C-S-H y (b) de la formación de etringita en la mezcla CI_0.59_AR_0.80_28

La figura 5.16.b muestra la formación de cristales en forma de agujas con una longitud de 40 μm y una relación Al/S de 0,22 (etringita + sulfato). La longitud de los cristales es destacable debido a que es 2 veces la dimensión encontrada en los cristales de la mezcla CI_0.59_AR_1.30_28 y 4 veces la de los cristales de la mezcla CI_0.59_AF_0.61_28. El sulfato encontrado en el análisis, es producto del yeso del cemento o del ASE, sin embargo, la primera opción puede ser descartada al observar los resultados de los capítulos 3 y 4. En esos resultados, se evidenció que el yeso se agota en los primeros minutos de la hidratación.

Al igual que ocurrió en la mezcla con el acelerante AR_1.30 el sodio aparece en las mediciones de EDS. Dicha presencia puede estar relacionada con la ausencia de fase AFm en el segmento de mezcla analizada. Cabe destacar que la relación Na/Ca encontrada en esta mezcla es superior a la de la mezcla CI_0.59_AR_1.30_28 y puede estar relacionado con una mayor porosidad. De manera complementaria, la relación Al/S es la menor encontrada evidenciando un posible mayor ingreso de sulfatos.

Al igual que en la figura 5.16.a, la figura 5.16.b presenta la menor relación Al/S de todas las mezclas analizadas y puede ser evidencia de una mayor entrada de sulfatos a la matriz. Este punto es destacable debido a que se evidenciaron comportamientos en las

probetas que son producto del ingreso de sulfatos, por ejemplo, formación de etringita secundaria (figura 5.10), expansión (figura 5.11) y el deterioro en la VPU (figura 5.12)

5.4. CONCLUSIONES

- Las mezclas que se proyectaron con acelerante alcalino presentan mayor deterioro, expansión y formación de etringita en los 400 días de exposición en comparación con las mezclas con acelerante libre de álcali. La hidratación de la mezcla con acelerante alcalino muestra una tendencia a la mayor formación de fase AFm y a alcanzar menor grado de hidratación de la alita, en consecuencia, más etringita secundaria se puede formar en una matriz con baja resistencia mecánica. Además, una peor consolidación en la proyección producto de una mayor reactividad permite una mayor porosidad en estas mezclas. Por último, el contenido de sodio puede causar un aumento la formación de etringita secundaria al aumentar la solubilidad de la fase AFm.
- Las mezclas proyectadas con cemento CI_0.59 presentan un mayor contenido de etringita secundaria comparado con las muestras con cemento CII_0.44. Sin embargo, esto no se traduce en un nivel mayor de daño. De hecho, los resultados sugieren que se presentó un daño mayor en las muestras con cemento tipo CII_0.44. Esto puede deberse a la baja resistencia mecánica y alta porosidad que presentan las muestras proyectadas con cemento tipo CII_0.44.
- El efecto de la edad de exposición se observó al comparar las edades de inicio de exposición a los 7 y a los 28 días. En las primeras, se evidencio una mayor porosidad lo que permitió un mayor ingreso de sulfatos y mayor generación de etringita. Esta misma etringita tuvo como efecto una mayor expansión, deterioro y un mayor efecto negativo en la variación de la resistencia mecánica en estas mezclas. A pesar de esto, visualmente no se evidencio un daño perceptible en las probetas, lo que indica que el efecto de la porosidad puede ser positivo al permitir un mayor acomodo por el efecto de amortiguamiento de las fases creadas.
- La mayor porosidad y la menor resistencia mecánica en las mezclas con 7 días pudieron haber influido en que el efecto de amortiguamiento en el poro fuera menor en estas mezclas. El efecto de la edad de exposición no se detectó en las muestras CI_0.59_REF y CII_0.44_REF, este resultado sugiere que dicho efecto se presenta de manera más acentuado en matrices con acelerantes.
- La longitud de los cristales de etringita formados por CI_0.59_AF_0.61_28 y en CI_0.59_AR_0.80_28 fueron dos y cuatro veces más grandes que los formados

por CI_0.59_REF_28d, respectivamente. Debido al tiempo de exposición de la muestra la etringita que se encontró está posiblemente relacionada al ASE y no a la hidratación normal del cemento. Por lo tanto, dicho resultado sugiere que el efecto del acelerante en la matriz cambia la dimensión de las agujas de etringita en un ASE.

- Dado que los resultados se midieron hasta los 400 días de exposición, y sin embargo hasta el final mostraron una tendencia progresiva al deterioro y expansión. No se recomienda el uso de acelerante en ambientes agresivos hasta no tener evidencia que el efecto de expansión se detenga en algún punto.
- En vista de los resultados de los acelerantes alcalinos, no se recomienda la inclusión de sodio vía acelerante en mezclas que se proyecten en ambientes agresivos.
- En las mezclas proyectadas se evidencia en todas las mezclas un deterioro y expansiones progresivas, esto a pesar de utilizar un cemento considerado sulforresistente. Por lo tanto, se recomienda el cambio de clasificación para las mezclas proyectadas de manera independiente al cemento que se utilice. Se propone la utilización del término “*mezcla sulforresistente*” a la mezcla que se realice con un cemento sulforresistente y además donde los aluminatos del acelerante y el sulfato del acelerante más añadidos excepcionalmente tengan una relación de 0,66. Lo que se pretende con esto es que el exceso de aluminato del acelerante no propicie una alta formación de fases AFm como se demostró en el capítulo 4.

CAPÍTULO 6

LIXIVIACION Y ATAQUE SULFATICO EN FUNCION DE LA DOSIS DE YESO

6.1. INTRODUCCIÓN

Los acelerantes de fraguado son químicos que influyen en la hidratación, acortando tiempos de fraguado e incrementando el desarrollo de resistencia mecánica inicial [13]. Dentro de las variantes que incluyen los acelerantes en la hidratación del cemento, se presentan la modificación en la hidratación de la alita y el C₃A. El estudio de los efectos de la modificación de estas fases se llevó a cabo en el capítulo 4 de esta tesis doctoral. La *conclusión principal* extraída de dicho capítulo es que la incorporación de una fuente adicional de sulfatos mejora las propiedades mecánicas de la mezcla proyectada.

Por otro lado, los acelerantes que tienen más uso se basan en la inclusión de iones aluminato para acortar tiempos de fraguado y formar una gran cantidad de etringita inicial. Esta fase, es la responsable de la resistencia mecánica inicial y es por ello que el acelerante busca fomentar su formación. La inclusión de aluminatos a la mezcla por medio del acelerante podría aumentar la vulnerabilidad de la mezcla ante un ataque sulfático externo (ASE). Este fenómeno se estudió en el capítulo 5 y la *conclusión principal* obtenida es que las mezclas con acelerantes de fraguado presentan mayor deterioro que las mezclas convencionales.

A partir de ambas conclusiones, se identificó que la fuente adicional de sulfatos que se incluía en las mezclas mejora las propiedades mecánicas. Además, de reducir la formación de fases que si sometidas al ASE podrían dar lugar a una mayor expansión. Con ello se esperaría una reducción del potencial expansivo, sin embargo, esta por comprobarse dicha hipótesis. A partir de allí, surge el objetivo principal de este capítulo y es el de evaluar el comportamiento de mezclas proyectadas frente a un ataque sulfático externo (ASE) en función del contenido de yeso.

Sin embargo, la inclusión de dosis adicionales de yeso y aditivos acelerantes, a pesar de las ventajas desde el punto de vista mecánico, conlleva interrogantes en cuanto a lixiviación de elementos al ambiente. Por lo tanto, se busca evaluar la lixiviación de morteros proyectados con diferentes tipos de acelerantes y con diferentes dosis de yeso en la mezcla.

Primeramente, para alcanzar el objetivo principal se realizó una amplia campaña experimental con duración superior a un año. En ella se caracterizaron morteros con un tipo de cemento, dos tipos de acelerante y tres dosis distintas de yeso. Los métodos utilizados son los mismos empleados en el capítulo 5, entre ellos se encuentran la estabilidad dimensional, la inspección visual, medición de fases vía difracción de rayos X y la medición de degradación interna mediante velocidad de propagación de onda de ultrasonido.

Seguidamente, se realizó otra campaña para evaluar la lixiviación de elementos al ambiente. Para ello, se modificó el procedimiento de la normativa neerlandesa NEN 7375 de hormigón convencional [73]. Además, se utilizaron técnicas para la medición de elementos como espectrometría de plasma y medición de iones como la cromatografía líquida de alta eficacia.

A partir de las conclusiones obtenidas en este trabajo, se amplía el conocimiento de hasta qué punto el contenido de yeso aumenta o disminuye el potencial expansivo ante un ASE. Además, se evalúa la influencia de los acelerantes y el contenido de yeso en la generación de contaminantes.

6.2. METODOLOGIA

La campaña experimental se divide en dos ejes principales: caracterización de la lixiviación o potencial contaminante y ataque sulfático externo en función del contenido de yeso. El primero se desarrolló en el departamento de en el Laboratorio de Tecnología de Estructuras “Luis Agullo” y las muestras se enviaron a análisis al laboratorio de espectrometría atómica de la Universidad de Málaga. Por otro lado, al igual que en los

capítulos anteriores, los ensayos de ataque sulfático externo se realizaron también en el Laboratorio de Tecnología de Estructuras y en el Centro de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Barcelona (CCIT-UB).

Las campañas experimentales y la metodología seguida en este capítulo, se presentan en el diagrama de la figura 6.1.

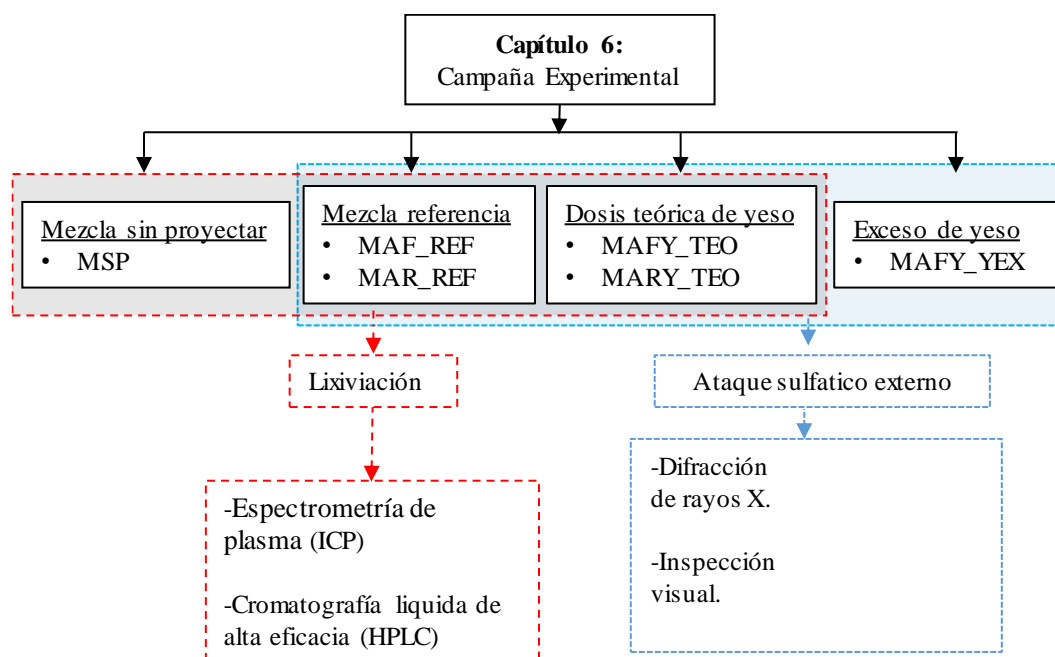


Figura 6.1 Diagrama de la fase experimental

6.2.1. Materiales

El cemento elegido es del tipo I 52.5 R, al igual que en las campañas anteriores presentadas en los capítulos 4 y 5. El cemento se denomina CI_0.59 y se puede observar en la tabla 4.1 del capítulo 4.

Los acelerantes elegidos son el tipo alcalino AR_1.30 y libre de álcali AF_0.61. Estos acelerantes se utilizaron en el capítulo 4, en dicho capítulo se evaluó el efecto del contenido de yeso en la hidratación. Es por ello que se decidió seguir dicha línea y utilizar los mismos acelerantes para evaluar la lixiviación y el efecto del contenido de yeso en un ASE.

Los demás componentes de la mezcla, árido, agua destilada y superplastificante son los mismos que los presentados en el apartado 3.2.1 del capítulo 3. Las características del yeso adicional son las mismas que las mencionadas en el apartado 4.2 del capítulo 4.

6.2.2. Composición de los morteros

Las proporciones árido/cemento y agua/cemento de la mezcla base son las mismas que las descritas en el del capítulo 4 (apartado 4.2.2). A continuación, se enumeran y describen los tipos de mezclas utilizados en el marco de esta campaña experimental:

Mezcla 1: Mezcla sin proyectar (MSP), moldeada, sin acelerantes de fraguado, sin yeso adicional, con el objetivo de servir de patrón.

Mezcla 2: Dos mezclas de mortero proyectado, cada una con un tipo de acelerante, ya sea alcalino (MAR_REF) o libre de álcalis (MAF_REF). Tiene como objetivo servir de referencia comparativa con las mezclas con adición de yeso.

Mezcla 3: Mezcla de mortero proyectado con la adición de la dosis de yeso denominada teórica. El contenido de yeso adicional es el suficiente para que el sulfato en él reaccione con todo el aluminato aportado por los acelerante. En este caso, habría yeso remante en el cemento para que la hidratación prosiguiera como en el escenario de no utilizar acelerante. Esta dosificación se calculó según lo establecido en el capítulo 4, apartado 4.2.2, ecuación 4.1. Son en total dos mezclas y cada una con un tipo de acelerante, ya sea alcalino (MARY_TEO) o libre de álcalis (MAFY_TEO).

Mezcla 4: Mezcla de mortero proyectado con un exceso de yeso (YEX). Dicha dosis corresponde al contenido adicional de sulfatos, en forma de yeso, para reaccionar con todo el aluminato en el acelerante y en el cemento. Esto tiene como objetivo la formación de etringita y que esta fase se mantenga estable durante todo el proceso de hidratación. La dosificación se calculó según lo establecido en el capítulo 4, apartado 4.2.2, ecuación 4.2. En ella se incorporan los componentes del cemento, lo cual la hace diferir con la dosis teórica de yeso descrita anteriormente. Se realizó solo en una mezcla con un tipo de acelerante, el libre de álcalis (MAFY_YEX). Esto se debió a que la mezcla con el acelerante alcalino demandaba una cantidad de yeso que se consideró muy alta para la campaña experimental.

En la tabla 6.1, se presentan la nomenclatura de las mezclas utilizadas en esta campaña, el tipo de matriz, el acelerante utilizado y la dosificación de yeso para cada una de ellas.

Tabla 6.1 Composición y nomenclatura de las mezclas

Nomenclatura Mortero	Matriz	Acelerante	Yeso Adicional (% por peso del cemento)	Yeso en la mezcla (% por peso del cemento)
MSP	Convencional	-	-	7,23
MAF_REF			-	7,23
MAFY_TEO		AF_0.61	1,54	8,77
MAFY_YEX	Proyectada		7,42	14,65
MAR_REF			-	7,23
MARY_TEO		AR_1.30	3,64	10,87

6.2.3. Procedimiento de mezclado

El procedimiento de mezclado de las mezclas y proyección es el descrito en el apartado 4.2.3 del capítulo 4. Sin embargo, en el caso de la mezcla MSP, el procedimiento de mezclado corresponde al mencionado en el del apartado 5.2.2 del capítulo 5, dado que se trata de una mezcla moldeada. En el capítulo 5, esta mezcla se denominó con la nomenclatura “REF”, en este capítulo pasara a llamarse MSP, para mantener una homogeneidad con la nomenclatura de las otras mezclas.

6.2.4. Curado y preparación de muestras

El curado y la preparación de las probetas varía según los ensayos a realizar, ya sea para los ensayos contenidos dentro de la campaña de ASE en función del contenido de yeso o para los ensayos de la campaña de ensayos de lixiviación.

Las probetas para *el ensayo de ASE* se obtuvieron y extrajeron según lo descrito en el apartado 5.2.4 del capítulo 5. Luego de ser extraídas y cortadas, las 9 probetas por mezcla se sumergieron en agua, para realizar el proceso de saturación hasta que tuvieran una edad de 28 días.

La edad de la mezcla, se contó a partir de la introducción del acelerante en el caso de los morteros proyectados o del vertido de la mezcla en la artesa metálica en el caso de los morteros MSP. Esta artesa metálica es la misma que se utilizó para las mezclas proyectadas. Al llegar a esa edad, los testigos y probetas se sumergieron de manera definitiva en agua para servir como patrón o en agua con Na₂SO₄ para someterlas al ASE.

Las probetas para los *ensayos de lixiviación* se obtuvieron a partir del proceso de extracción descrito en la figura 6.2. De cada una de las artesas se extraen 2 probetas por mezcla a los 7 días de proyectadas o moldeadas. Las probetas tienen una dimensión de 92.5 mm de diámetro y altura variable. La altura del testigo cilíndrico es variable producto de una superficie no uniforme. Dichas dimensiones corresponden a lo establecido en la

normativa neerlandesa (NE 7375) [73]. La elección de dicha normativa responde a que establece parámetros de dimensiones de probetas y de volumen de líquido que se adapta a los materiales proyectados y circunstancias específicas del laboratorio.

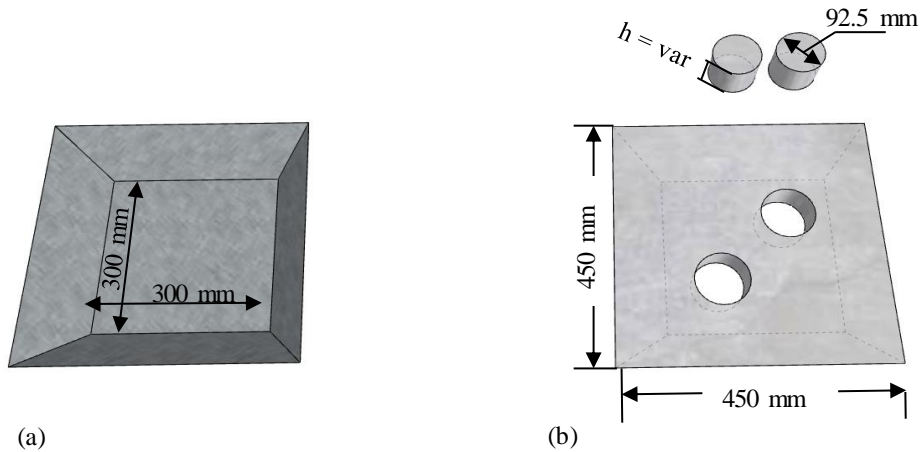


Figura 6.2 Proceso de producción de testigos para lixiviación: (a) artesa vacía y (b) extracción

Posterior a la extracción de las probetas para el ensayo de lixiviación, se colocaron en una cámara húmeda (90 % de humedad) hasta una edad de 28 días. Cumplida esa edad, se trasladaron a los recipientes definitivos para efectuar el ensayo, tal y como se muestra en la figura 6.3.

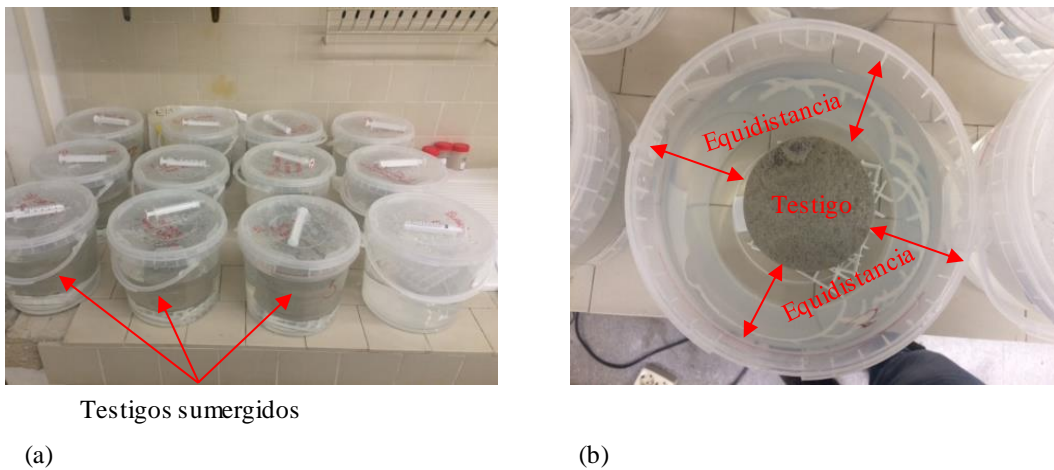


Figura 6.3 Ensayo de lixiviación y detalles de (a) contenedores de probetas y (b) colocación dentro del contenedor

6.2.5. Descripción de ensayos

La tabla 6.2 muestra los ensayos realizados en la campaña experimental de lixiviación y de ASE en función del contenido yeso. Además, se incluyen datos del número de muestras y la referencia de trabajo utilizada.

Tabla 6.2 Ensayos realizados

Objetivo	Ensayo	Numero de muestras	Referencia
Lixiviación	Espectrometría de plasma (ICP)	1	[73]
	Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)	1	
Ataque sulfático externo	Difracción de rayos X (DRX)	1 por edad	[39]
	Inspección Visual	6 en solución Na ₂ SO ₄ ,3 en Agua	[40]
	Estabilidad dimensional	6 en solución Na ₂ SO ₄ ,3 en Agua	[42]
	Velocidad de propagación de onda de ultrasonido (VPU)	6 en solución Na ₂ SO ₄ ,3 en Agua	[41]

El ensayo de lixiviación, como tal, se inicia cuando se da por finalizado el curado a los 28 días. A partir de ese momento, una probeta por mezcla se introdujo en su respectiva cubeta de polietileno con agua desionizada. El volumen de dicha agua desionizada es 5 veces el volumen de la probeta, según la normativa [73], situación con la que se logra corregir la altura variable de las probetas.

En la normativa [73] del ensayo de lixiviación, se establecen 8 tiempos de renovación del líquido donde están sumergidas las probetas. Estos tiempos de renovación coinciden con los tiempos donde se deben obtener las muestras. La tabla 6.3 se muestra el tiempo de renovación del líquido, que corresponde al periodo en días que ha transcurrido desde el inicio del ensayo (tiempo 0) y el momento del cambio de líquido.

Tabla 6.3 Tiempos de renovación, lixiviación y edad de la muestra en el ensayo de lixiviación

Tiempos destacados (días)	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Tiempo de renovación de líquido	0,25	1	2,25	4	9	16	36	64
Tiempo de lixiviación	0,25	0,75	1,25	1,75	5	7	20	28
Edad de la muestra	28,25	29	30,25	32	37	44	64	92

El tiempo de lixiviación corresponde al periodo en días desde la última renovación de líquido (tiempo 0) y la toma de la muestra. Por último, la edad de la muestra corresponde al periodo de tiempo en días desde la proyección (tiempo 0) o el moldeo (en las muestras MSP) y la toma de la muestra de líquido.

Para minimizar costes y optimizar la realización del ensayo se seleccionaron 4 tiempos para cuantificar la lixiviación de fases (destacados en gris). Esos tiempos

corresponden a los tiempos de lixiviación donde se realizaron las mediciones por ICP y HPLC son 0,25; 0,75; 7 y 28 días.

La medición de lixiviados y los resultados se comparan con los datos de la tabla 6.4 establecidos por la Organización Mundial de la Salud [74] para establecer el agua como potable. Los elementos medidos (sodio, aluminio, calcio y sulfato) y sus límites según [74] se muestran en la tabla 6.4. Estos elementos se seleccionaron por ser los más abundantes en materiales proyectados. Además, fueron los elementos que superaron los límites de detección del ensayo.

Tabla 6.4 Límites de concentración de contaminantes químicos relacionados con morteros proyectado en agua potable

Parámetro	Tolerancia (mg/l)	Consecuencias
Sodio	200	El agua podría tener un gusto inaceptable.
Aluminio	0,1-0,2	Color y turbidez no deseables.
Calcio	100	Pueden causar daños a las tuberías. No se propone ningún valor de referencia basado en efectos sobre la salud.
Sulfato	500	La presencia de sulfato en el agua de consumo puede producir un sabor apreciable y contribuir a la corrosión de los sistemas de distribución.

Los ensayos correspondientes al ASE no han tenido ninguna variación con respecto a los del capítulo 5, apartado 5.2.6.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Lixiviación

Los resultados de lixiviación se analizan de manera comparativa entre 3 tipos de mezclas: MSP, REF y TEO. Posterior a la presentación de cada cuantificación de lixiviados, se seguirá un orden de análisis. Se inicia el análisis con el *efecto de la proyección* al comparar los morteros tipo MSP y REF. Luego, se analiza la *influencia del tipo de acelerante* al comparar los morteros tipo REF, es decir, el mortero MAF_REF con MAR_REF. Por último, se analiza el *efecto del contenido de yeso* al comparar los morteros tipo TEO con los tipo REF.

En cada cuantificación de lixiviados, se incluye una muestra denominada como “Blanco” en los resultados. Esta cuantificación corresponde a los resultados de un contenedor con agua desionizada sin probeta. Dicho procedimiento tiene como objetivo identificar posibles contaminaciones en el líquido que no puedan estar relacionados con elementos lixiviados por las probetas.

Efecto de proyección

El efecto de la proyección en los lixiviados se observa en la figura 6.4. En ella se muestran los resultados de lixiviación en función del tiempo de lixiviación. Los lixiviados que muestra la figura son el sodio (figura 6.4.a), el aluminio (figura 6.4.b), el calcio (figura 6.4.c) y el sulfato (figura 6.4.d). En todas las figuras se muestra con una línea intermitente de color rojo el límite de concentración (tabla 6.4). según la OMS [74]. Si dicho límite de concentración supera el rango cuantificado se omite su presencia en el gráfico.

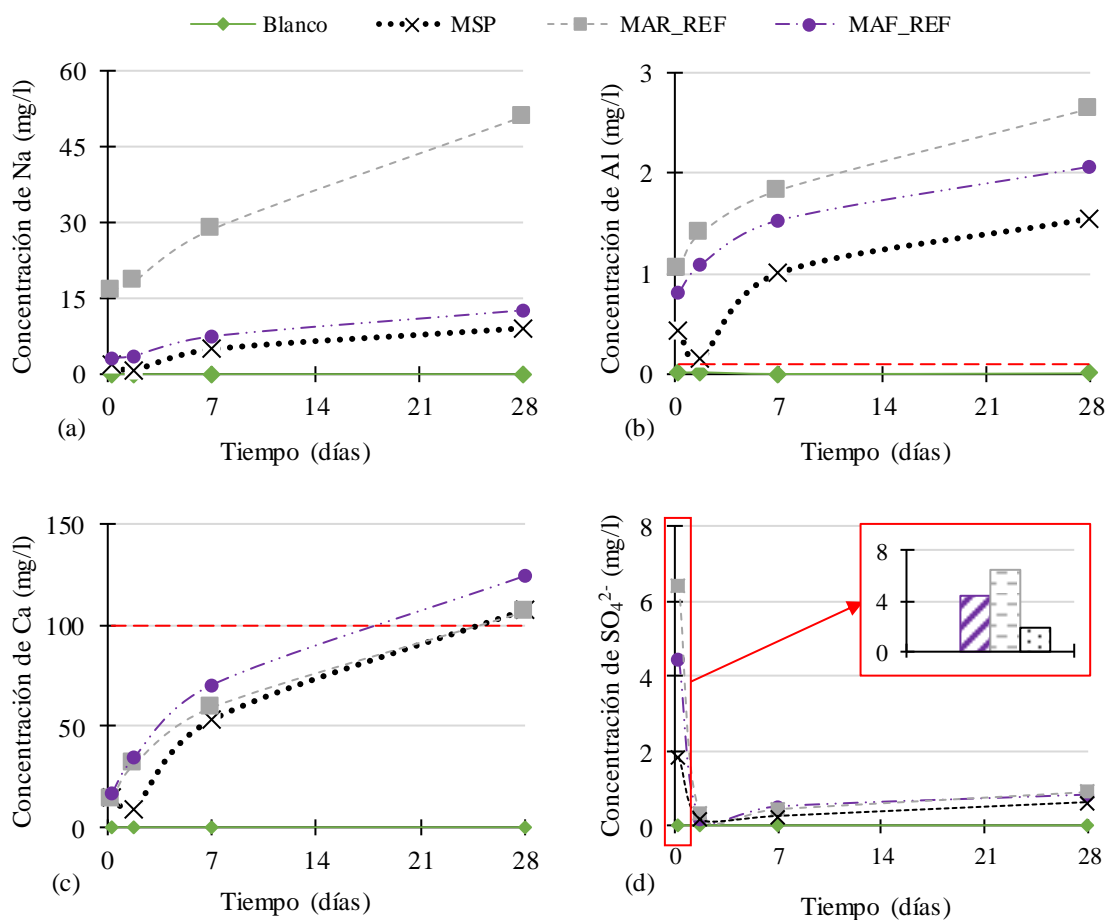


Figura 6.4 Efecto de la proyección en la lixiviación de (a) sodio, (b) aluminio, (c) calcio y (d) iones sulfato

- Sodio:** En la figura 6.4.a se observa el efecto de proyección en el sodio lixiviado. En todas las mezclas hay una tendencia de aumentar la lixiviación en el tiempo. Esto es consecuencia del tiempo de exposición que conduce a una mayor lixiviación del sodio. En promedio de todas las edades, los morteros tipo REF presentan 6,3 veces la lixiviación de sodio que el mortero MSP. Este resultado está influenciado directamente por el contenido de sodio del acelerante alcalino,

el cual es el que presenta un comportamiento diferente. Este tipo de acelerante presenta, a diferencia del libre de álcali, NaOH en su composición química. Tal y como se vio en el capítulo 4, el sodio se deposita en fases aluminato y el C-S-H, lo que tiene como consecuencia un aumento en la solubilidad de estas fases, según [26,59].

- **Aluminio:** En la figura 6.4.b se observa el efecto de proyección en el aluminio lixiviado. En todas las mediciones, con excepción del blanco, se observa una tendencia de incrementar la lixiviación de aluminio en el tiempo. Se identifica también en el efecto de proyección que los resultados de lixiviación de aluminio son siempre superiores en los morteros REF en comparación con los morteros MSP. La inclusión de acelerante lleva a un aumento de aluminio en la mezcla, por consiguiente, hay un mayor potencial de lixiviar este elemento.
- **Calcio:** En la figura 6.4.c se observa el efecto de proyección en el calcio lixiviado. En esta grafica se observa que en todas las mezclas hay una tendencia de aumentar la lixiviación en el tiempo. Esta tendencia difiere de los resultados que se habían presentado en el sodio y el aluminio. Este resultado se presenta dado que los componentes de la mezcla que contienen calcio son el cemento y el árido. Este último, es el componente mayoritario de la mezcla. Las mezclas MSP y REF comparten estos componentes en la misma proporción, por ende, las diferencias no son perceptibles.
- **Sulfatos:** En la figura 6.4.d se observa el efecto de proyección en el sulfato lixiviado. En esta grafica hay una tendencia de lixiviar en el primer punto mayor cantidad de sulfatos, posterior a este punto, la lixiviación se mantiene estable. Es por ello que las diferencias son evidentes únicamente en el primer punto de medición, luego de este punto, los resultados son muy similares entre sí. La diferencia entre las mezclas REF y MSP se debe al proceso de hidratación de los morteros con acelerante. En sí, el proceso de hidratación de los morteros REF, en comparación con el del mortero MSP, fomenta la formación de la fase AFm. Esta fase formada, es más soluble en agua y por ende más sulfato es medido en el primer punto.

Efecto del tipo de acelerante

El efecto del tipo de acelerante en los lixiviados se observa en la figura 6.5. En ella se muestran los resultados de lixiviación en función del tiempo de lixiviación. Los lixiviados que muestra la figura son el sodio (figura 6.5.a), el aluminio (figura 6.5.b), el calcio (figura 6.5.c) y el sulfato (figura 6.5.d). Al igual que en la figura 6.4, el límite de concentración se muestra en las gráficas si alguna medición lo supera.

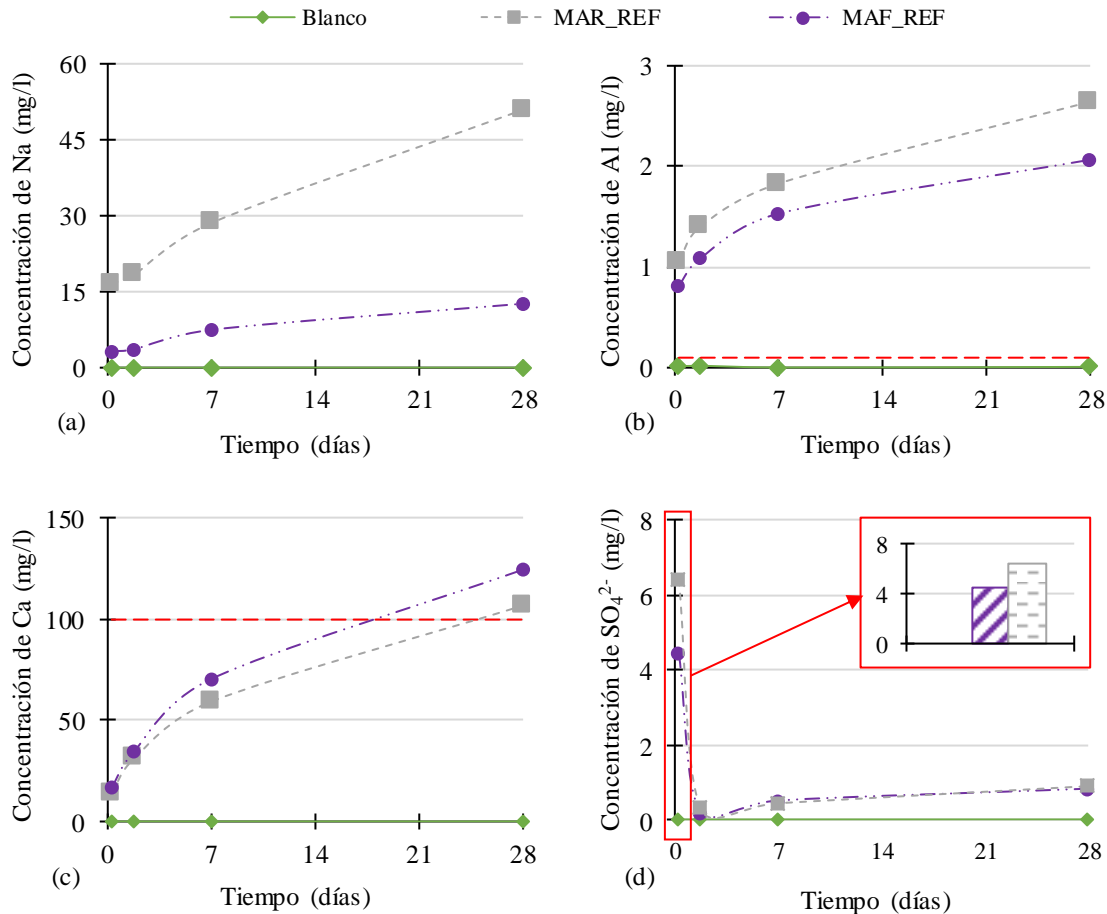


Figura 6.5 Efecto del tipo de acelerante en la lixiviación de (a) sodio, (b) aluminio, (c) calcio e (d) iones sulfato

- Sodio:** La figura 6.5.a muestra el efecto de proyección en la lixiviación de sodio. En las mezclas hay una tendencia de aumentar la lixiviación de sodio al medio. En dicha tendencia se identifica la influencia de la composición química del acelerante alcalino en la lixiviación. Así, después de la finalización del ensayo, la concentración promedio en todas las edades para el mortero MAR_REF es 6,06 veces mayor que para el mortero MAF_REF. Este comportamiento, tal y como se mencionó anteriormente, es debido a la composición química del acelerante alcalino, el cual contiene NaOH como estabilizante del pH.

- **Aluminio:** La figura 6.5.b muestra la lixiviación de aluminio en función del tiempo de lixiviación. En ambas mezclas hay una tendencia a un constante aumento del aluminio lixiviado. Se identifica que en todos los tiempos de medición que la mezcla con acelerante AR_1.30 presenta mayor lixiviación de aluminio. En promedio de todas las edades, los morteros con acelerante alcalino (MAR_REF) presentan una lixiviación de 1,67 veces con respecto a los morteros con acelerante libre de álcalis (MAF_REF). El resultado se debe a la mayor incorporación de aluminatos en el acelerante AR_1.30 con respecto al AF_0.61, lo que se traduce en una mayor concentración de aluminio en la matriz. Un razón adicional podría ser que el sodio presente en los morteros con acelerante AR_1.30 se introduce en las fases de aluminatos, aumentando su solubilidad [26].
- **Calcio:** La figura 6.5.c muestra el calcio lixiviado en función del tiempo de lixiviación. El comportamiento evidencia un incremento constante de la lixiviación en ambas mezclas tipo REF. Ambas mezclas evidencian un comportamiento similar, esto es producto que la única variable entre ambas mezclas es el acelerante. El calcio está presente en componentes compartidos como el árido y las fases del cemento.
- **Sulfato:** Por último, la figura 6.5.d muestra el sulfato lixiviado en función del tiempo de lixiviación. La tendencia mostrada es muy similar entre ambas mezclas, con excepción del punto inicial. Dicho punto muestra un resultado 1,46 veces superior en los morteros MAF_REF con respecto a los MAR_REF. Esto se produce debido a la incorporación de sulfatos en la composición química del acelerante libre de álcali, al ser esta muy pequeña, solo se evidencian diferencias en el punto inicial.

Efecto del contenido de yeso

El efecto del contenido de yeso en la mezcla en la lixiviación se observa en la figura 6.6. En ella se muestran los resultados de lixiviación en función del tiempo de lixiviación. Los lixiviados que se muestran en la figura 6.6 son el sodio (figura 6.6.a), el aluminio (figura 6.6.b), el calcio (figura 6.6.c) y el sulfato (figura 6.6.d). Al igual que en la figura 6.4 y 6.5, el límite de concentración se muestra en las gráficas si alguna medición lo supera.

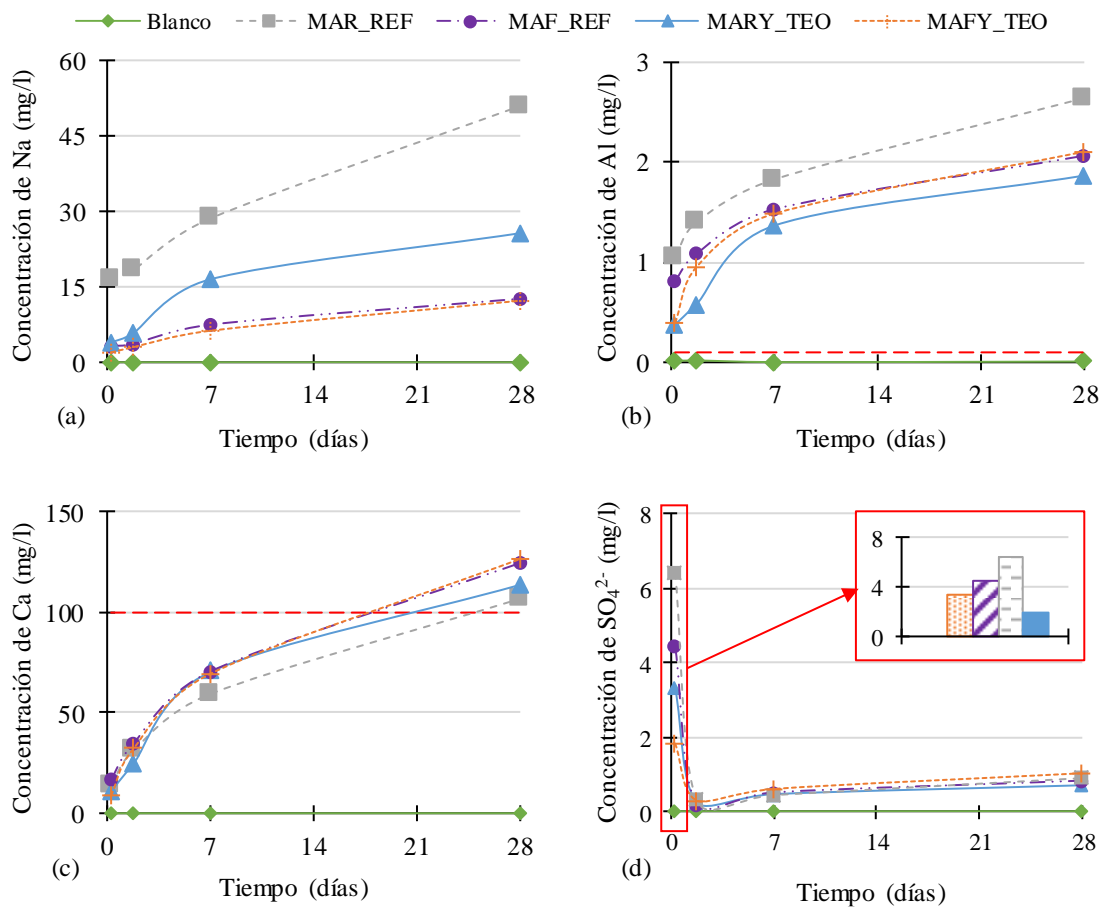


Figura 6.6 Efecto del contenido de yeso en la lixiviación de (a) Sodio, (b) aluminio, (c) calcio y (d) iones sulfato

- Sodio:** El efecto en la lixiviación del sodio se observa en la figura 6.6.a. Se observa una tendencia de aumentar la lixiviación del aluminio en función del tiempo de lixiviación. Dicha tendencia varía en función del tipo de acelerante, los resultados en los morteros con el acelerante AF_0.61 son relativamente similares. Caso contrario, la lixiviación de sodio varía en los morteros con acelerante AR_1.30 en función del contenido de yeso.

La diferencia entre las mezclas MARY_TEO y MAR_REF radica en la mayor formación de C-S-H en las mezclas con más contenido de yeso. El C-S-H al formarse en mayor ratio (1,26 veces más), permite que la relación C-S-H/Sodio sea mayor. Esta variación en la relación repercute en la solubilidad del C-S-H [59].

Por otra parte, la cantidad de etringita y monosulfoaluminato afecta también la lixiviación del sodio. En las mezclas tipo TEO se presenta una mayor formación de etringita en comparación con los morteros tipo REF, según los resultados del capítulo 4. Por ende, el depósito del sodio en los morteros tipo TEO se da en una fase menos soluble como lo es la etringita.

- **Aluminio:** El efecto en la lixiviación de aluminio se observa en la figura 6.6.b. Se observa, al igual que en el sodio, un aumento de la lixiviación en función del tiempo y que esta, a su vez, depende del tipo de acelerante. Los morteros MAFY_TEO y MAF_REF presentan resultados relativamente similares, caso contrario, en los morteros MARY_TEO con MAR_REF, donde el aluminio lixiviado en los últimos es 2,67 veces superior (promedio en todas las edades).

Las razones de este resultado son similares que las expuestas para la lixiviación de sodio. Los morteros con yeso adicional presentan una mayor formación de etringita en comparación con los morteros tipo REF. La etringita es una fase menos soluble que el monosulfoaluminato, por ende, la lixiviación es menor. Este resultado varió en mayor magnitud en los morteros con AR_1.30 dado que este acelerante no aporta sulfato adicional a la mezcla. Por ende, la formación de monosulfoaluminato es mayor en la mezcla MAR_REF (ver resultados capítulo 4).

- **Calcio:** El efecto del contenido de yeso en la lixiviación del calcio se observa en la figura 6.6.c. Se observa una tendencia de una lixiviación similar en todas las mezclas. Al agregarse el yeso, que contiene calcio en conjunto con el sulfato, podría pensarse que se presentaría un aumento en los lixiviados. Sin embargo, no se evidencia una mayor lixiviación de calcio en las mediciones. Esto es producto que el porcentaje de yeso en la mezcla es muy inferior en comparación con el árido y el cemento.
- **Sulfato:** Por último, el efecto del contenido de yeso en la mezcla en la lixiviación de sulfatos se observa en la figura 6.6.d. La tendencia es una marcada lixiviación a los 0,25 días y luego una estabilización en los resultados. A pesar de contener dosis adicionales de sulfatos en sus matrices (debido al yeso), los morteros TEO presentan menos lixiviación, esta menor lixiviación se limita también al primer punto. Los morteros TEO fomentan la formación de etringita en detrimento de una fase más soluble como la AFm. Esta última, según los resultados del capítulo 4, se forma entre 1,66 y 2,06 veces más en los morteros tipo REF que en los morteros tipo TEO. Por lo tanto, al formar una fase más soluble, el resultado es una mayor lixiviación.

6.3.2. ASE en función del contenido de yeso en el mortero

Los resultados de ataque sulfático externo en función del contenido de yeso se analizan de manera comparativa entre 4 tipos de mezclas: MSP, REF (MAR_REF y MAF_REF), TEO (MARY_TEO y MAFY_TEO) y YEX (MAFY_YEX). En cada uno de los ensayos se analiza, *en primera instancia*, la influencia de incluir la dosis de yeso

denominada *TEO* al mortero, y se compara con los morteros tipo REF y MSP. Luego, *en segunda instancia*, se analiza la influencia de la inclusión de la dosis de yeso denominada *YEX* con respecto a los morteros tipo REF y TEO.

Porosidad y resistencia a la compresión

Las tablas 6.5 y 6.6 muestran la porosidad y resistencia a la compresión de acuerdo con los estudios de los capítulos 4 y 5. Ambos resultados se presentan con la media a los 7 y 28 días de edad, la desviación estándar y el coeficiente de variación. El análisis de estos resultados se realizó en cada uno de los capítulos correspondientes y su inclusión tiene como objetivo servir para futuras discusiones en este capítulo.

Tabla 6.5 Recopilación de resultados de porosidad

Edad (días)	Medición	MSP	REF		TEO		YEX	
		-	AR_1.30	AF_0.61	AR_1.30	AF_0.61	AR_1.30	AF_0.61
7	Media (%)	13,50	15,39	13,99	17,16	13,72	15,02	17,31
	Desv. Stard	1,80	0,85	0,54	0,02	0,23	0,83	0,21
	CV (%)	8,03	5,49	3,85	0,13	1,66	5,51	1,19
28	Media (%)	12,60	15,25	13,93	16,42	13,59	14,72	16,59
	Desv. Stard	0,43	0,67	0,96	0,14	0,30	0,81	0,15
	CV (%)	3,39	4,38	6,92	0,84	2,22	5,49	0,91

Tabla 6.6 Recopilación de resultados de resistencia a la compresión

Edad (días)	Medición	MSP	REF		TEO		YEX	
		-	AR_1.30	AF_0.61	AR_1.30	AF_0.61	AR_1.30	AF_0.61
7	Media (%)	36,61	30,38	31,60	25,41	23,15	25,13	21,14
	Desv.Estan.	1,70	2,60	3,23	2,97	2,59	1,16	3,70
	CV (%)	4,66	8,56	10,23	11,71	4,82	4,60	17,49
28	Media (%)	43,00	33,34	35,12	26,30	26,77	28,31	26,84
	Desv.Estan.	2,22	3,30	4,00	4,81	4,82	4,63	5,22
	CV (%)	5,16	9,89	11,40	18,30	18,03	16,37	19,45

Inspección Visual

El análisis de este ensayo se realizará identificando tres características de la probeta: el cambio de color, fisuración y pérdida de masa por disgregación. El criterio de análisis para cada una de las características se presentó en los resultados del capítulo 5.

En la tabla 6.7 se presentan los resultados de las probetas analizadas mediante la inspección visual. Las imágenes de las probetas y el resultado de cada una de ellas se encuentran en el anejo A1.

Tabla 6.7 Resultados del análisis de inspección visual

	MSP	MAF_REF	MAR_REF	MAFY_TEO	MARY_TEO	MAFY_YEX
Cambio de Color	Ninguno	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Ninguno
Fisuras	Ninguna	Bajo	Medio	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Disgregación	Ninguna	Ninguno	Bajo	Ninguna	Ninguna	Ninguna

El efecto del contenido de yeso se muestra en primera instancia, al comparar los cambios producto de la exposición a los sulfatos en las probetas tipo TEO con los tipos REF y MSP. Las probetas tipo TEO y tipo REF, tuvieron a lo largo de la exposición cambios de color y estas últimas presentan fisuración y disgregación. Los morteros MSP no presentan variación evidente durante los 400 días de exposición.

Las variaciones en el color de grisáceo a marrón de los morteros tipo TEO y REF se deben a precipitación de fases secundarias en la superficie o bien de una descalcificación de fases que dejan el árido expuesto. La precipitación de fases secundarias se da por la presencia de fases aluminato con potencial expansivo en los morteros proyectados. Las fases con potencial expansivo se presentan en mayor cantidad (1,89 veces), en los morteros tipo REF con respecto al tipo TEO. La otra posibilidad mencionada es la descalcificación de la pasta, sin embargo, este proceso es difícil de identificar por inspección visual.

La fisuración y disgregación, se dio únicamente en los morteros tipo REF, en mayor grado en la mezcla que utiliza el acelerante alcalino. La fisuración es producto de acumulación de sulfatos que dan lugar a que fases con potencial expansivo y por ende fisuren la probeta. En este caso la fisuración está localizada en las esquinas y bordes de la probeta (ver anejo A2), donde hay una acumulación de sulfatos por el flujo en más direcciones.

El efecto del contenido de yeso se observa en segunda estancia, al comparar la variación del mortero MAFY_YEX con respecto al mortero MAFY_TEO y MAF_REF.

El color presentado en las probetas del mortero MAFY_YEX es un gris oscuro y se mantuvo sin alteraciones a lo largo de los 400 días de exposición. Los morteros tipo YEX a pesar de tener una resistencia a la compresión más baja que los tipos REF y TEO no registraron tampoco fisuración.

Ese comportamiento es producto que los morteros tipo YEX, a los 28 días de hidratación, presentaron 4,25 veces menos fase AFm con respecto al tipo REF. Esta disminución de la fase AFm es producto de la cantidad de yeso incorporado, que permitió

una estabilidad en la fase etringita. De esta manera limitó el potencial de formación de etringita secundaria.

Otro aspecto a destacar es que la mayor porosidad de las mezclas tipo YEX podría conducir a una mayor capacidad de acomodar fases expansivas. Por consiguiente, no se generaría microfisuración ya que la formación de dichas fases se daría en zonas donde no se genera presión en el poro. Sin embargo, dado que hay una cantidad limitada de fases expansivas en esta matriz, el ingreso de sulfatos no se traduciría en la formación de etringita secundaria.

Difracción de rayos X (DRX)

Este apartado muestra los resultados de difracción de rayos X, el cual se realizó a las probetas expuestas a sulfatos. En primer lugar, se presentan los resultados del yeso y posteriormente los de la etringita. La figura 6.7 muestra el porcentaje en peso de yeso en función del tiempo de exposición. La figura 6.7 se separa en las figuras 6.7.a y 6.7.b que muestran los resultados en mezclas con acelerante alcalino y libre de álcalis, respectivamente.

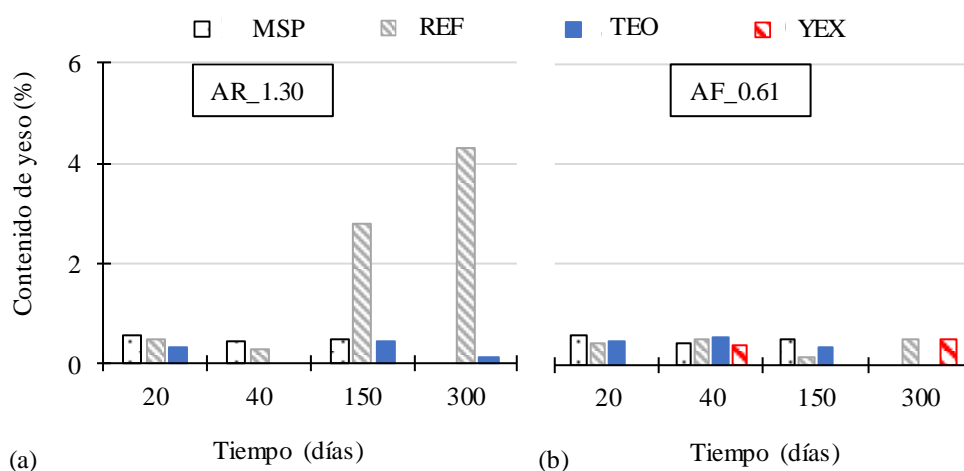


Figura 6.7 Contenido de yeso en función del tiempo de exposición en la solución Na_2SO_4

El efecto del contenido de yeso se muestra en primera instancia al evaluar los morteros tipo TEO con respecto a los morteros tipo REF y MSP. Los morteros tipo TEO presentan resultados que no dependen del tipo de acelerante y que oscilan sin una tendencia clara entre el 0,00 % y 0,50 %. Por el contrario, el contenido de yeso en los morteros tipo REF varía según el tipo de acelerante, por ejemplo, si el acelerante es AR_1.30, el contenido de yeso tiene una tendencia a incrementarse con el tiempo. Si el acelerante utilizado es el tipo AR_0.61, los resultados son similares a los obtenidos en los morteros tipos TEO, es decir, sin tendencia evidente y oscilando entre 0,13 % y 0,50 %.

Por último, los morteros MSP presentan resultados que oscilan entre 0,00 % y 0,58 %, sin tendencia que destacar.

El contenido de yeso creciente no corresponde a un proceso de hidratación ordinario en morteros proyectados (según capítulo 3). Pero, si es evidencia, de un sistema de transición hacia la formación de etringita secundaria, a partir de la descalcificación de la portlandita y del C-S-H. La única mezcla que evidencia este sistema de transición es el mortero MAR_REF, lo cual difiere con el resultado de la mezcla equivalente con yeso MARY_TEO y la mezcla MSP, que no obtuvieron el mismo resultado.

El resultado de las mezclas MAR_REF es una combinación de dos factores. El primero de ellos es una mayor formación de portlandita en comparación con las mezclas tipo TEO, tal y como se observó en los resultados del capítulo 4. En este caso, al formar mayor cantidad de portlandita, hay una mayor disponibilidad de calcio para formar yeso secundario. El segundo factor es una mayor porosidad en comparación con las mezclas con el acelerante AF_0.61, lo que permite también un mayor ingreso de sulfatos. Esto explica por qué no se presentó el mismo resultado en los morteros con el acelerante AF_0.61.

El efecto del contenido de yeso se evidencia en segunda instancia, al comparar los morteros tipo YEX con los tipos REF y TEO. No se evidencian tendencias claras de los resultados obtenidos en los morteros YEX. Estos muestran valores entre 0,00 % y 0,50%, con dicha oscilación no se permite una comparación con los demás morteros.

La figura 6.8 muestra el porcentaje de contenido de etringita en función del tiempo de exposición. Además, los resultados están separados según el tipo de acelerante.

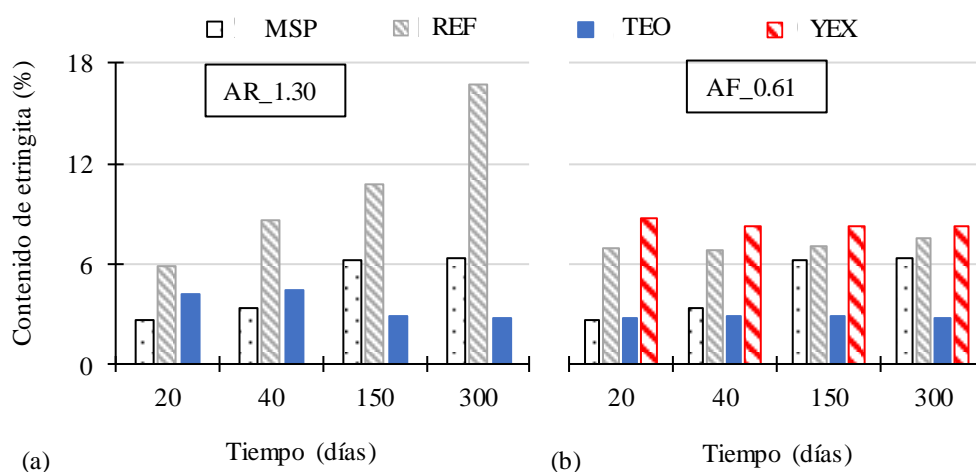


Figura 6.8 Contenido de etringita en función del tiempo de exposición en la solución Na₂SO₄

El efecto del contenido de yeso se muestra en primera instancia al evaluar los morteros tipo TEO con respecto a los morteros tipo REF y MSP. Los morteros tipo TEO presentan resultados con tendencias a disminuir el contenido de etringita, por ejemplo, el mortero MARY_TEO paso de tener un porcentaje de 4,17 % a los 20 días a un 2,80 % a los 300 días. En el mismo rango de tiempo, el mortero MAFY_TEO pasa de un 2,77 % a un 2,83 %, es decir, se mantiene relativamente constante. Los morteros tipo REF, si presentan una tendencia a aumentar el contenido de etringita en función del tiempo y presentan a los 300 días, entre 1,09 y 2,84 veces más porcentaje de etringita que a los 20 días. Situación similar ocurre con los morteros MSP, estos aumentan su contenido de etringita en 2,35 veces entre los 20 y 300 días.

Las posibles consecuencias en la matriz se muestran en la figura 6.9, donde se exponen las matrices de los morteros TEO y REF a los 0 y 400 días de exposición. En la figura 6.9 se muestra el ingreso de sulfatos (SO_4^{2-}) en la porosidad de ambos tipos de mortero y las fases de aluminatos que pueden estar presentes. La figura 6.9.a muestra la matriz del mortero tipo TEO, que presenta con una mayoría de etringita ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) en comparación con la fase AFm ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$). Caso contrario, en la figura 6.9.b, donde se muestra la matriz del mortero tipo REF con una mayor cantidad de fase AFm.

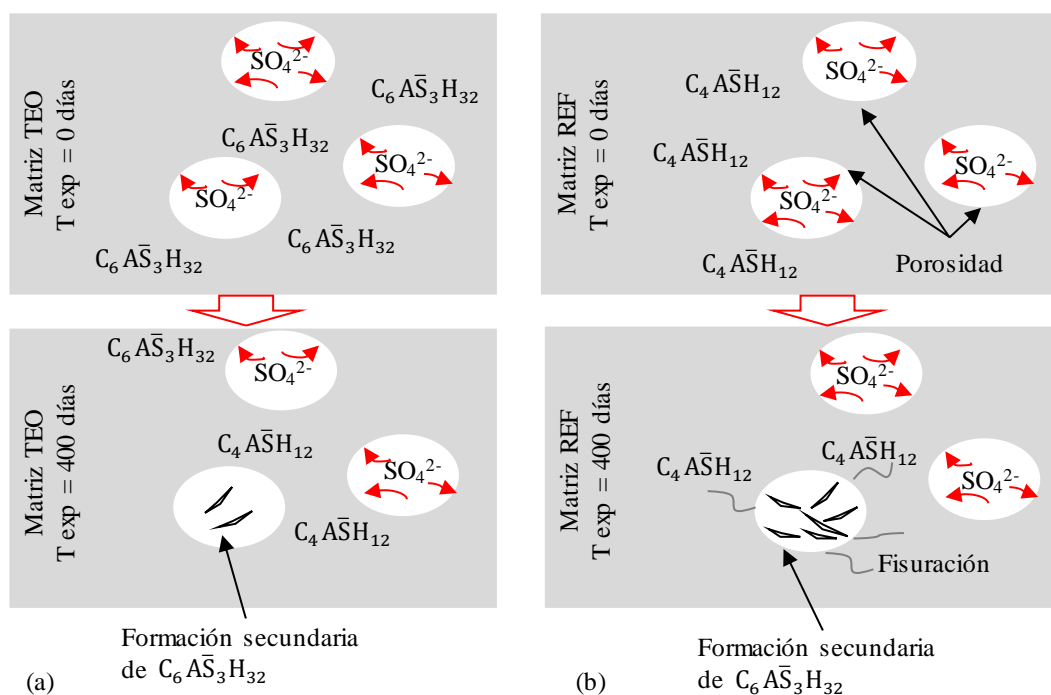


Figura 6.9 Dinámica de ataque sulfático externo en la matriz de (a) MAY_TEO y (b) MA_REF

La figura 6.9 muestra los morteros tipo TEO, los cuales según el capítulo 4, evidenciaron una tendencia a la formación de etringita como fase aluminato principal, en detrimento de la fase AFm. Tal y como se observa en la figura 6.9.a, al disminuir la

formación de AFm, el sulfato que ingrese a la matriz no encuentra abundancia de fases solubles para reaccionar y formar etringita secundaria (figura 6.9.a).

Caso contrario sucede en la hidratación de los morteros tipo REF (figura 6.9.b), donde se evidenció una mayor formación de AFm con respecto a los morteros tipo TEO. Con lo cual los morteros REF tienen mayor potencial, frente a un ASE, de tener una más elevada conversión a etringita secundaria. De esta manera, podría generar una mayor expansión que a su vez podría producir fisuración en la probeta. Por ende, se concluye que el potencial de daño es superior en las mezclas tipo REF.

El efecto del contenido de yeso se evidencia en segunda instancia, al comparar los morteros tipo YEX con los tipos REF y TEO. Los morteros tipo YEX muestran porcentajes de etringita de 8,71 % a los 20 días y se mantiene constante a los 300 días de exposición con un contenido de 8,20 %. Esta etringita, según los resultados del capítulo 4, se forma por la variación introducida en la hidratación por la dosis de yeso tipo YEX. Por ende, se entiende que la etringita contabilizada en los 20 y 300 días de exposición es producto del proceso de hidratación, lo cual difiere con los resultados encontrados en los morteros REF.

La diferencia en la dosis de yeso de los morteros tipo YEX y TEO no equivale a un comportamiento diferente en la formación de etringita secundaria. Esta tendencia no se esperaba debido a la cuantificación de monosulfoaluminato realizada en los ensayos del capítulo 4. En dichos ensayos se muestra que las muestras tipo TEO tienen un mayor contenido de monosulfoaluminato que los morteros tipo YEX. Al tener una mayor cantidad de monosulfoaluminato se esperaba ese resultado se tradujera en una mayor conversión a etringita secundaria.

En los morteros tipo YEX se incorporó la dosis de yeso para que la etringita fuese el producto final de la reacción de los aluminatos. Por ende, se preveía que, al haber limitado la cantidad de fases con potencial expansivo, la etringita secundaria no se iba a presentar. La figura 6.8 muestra que dicho comportamiento se cumplió y no se evidenció un aumento en el porcentaje de etringita.

En los morteros tipo TEO, a diferencia de los YEX, el objetivo era potenciar la reacción del acelerante para formar etringita. Sin embargo, la cantidad de yeso incorporada permitía, posterior a la reacción del acelerante, la formación de monosulfoaluminato. Sin embargo, al ser el cemento utilizado sulforresistente y al incorporar la dosis teórica de yeso, también se limitó en menor medida la formación de monosulfoaluminato.

Estabilidad dimensional

La figura 6.10 muestra los resultados de la estabilidad dimensional en las probetas prismáticas en función del tiempo de exposición. La figura 6.10 se separa en las figuras 6.10.a y 6.10.b que muestran los resultados en mezclas con acelerante alcalino y libre de álcalis, respectivamente. En ambas figuras, los resultados que se muestran son producto del promedio de las mediciones en las probetas expuestas a sulfatos menos el promedio de las mediciones en las probetas sumergidas en agua sin sulfatos. Con ello, se busca representar únicamente las expansiones fruto del ASE, dado que hay otros factores que podrían producir expansión o retracción en la probeta.

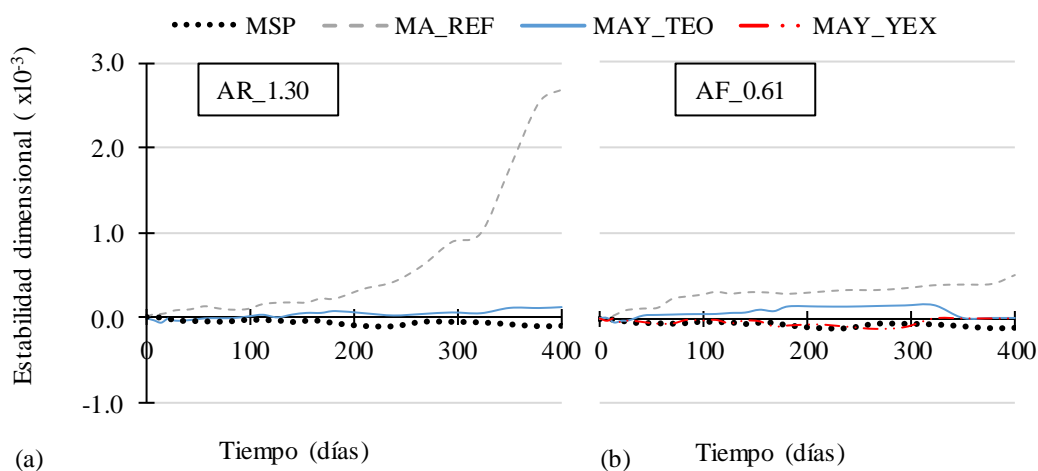


Figura 6.10 Estabilidad dimensional en mezclas YEX, TEO, REF y MSP separadas según tipo de acelerante (a) AR_1.30 y (b) AF_0.61

En adición a la figura 6.10, se presenta la figura 6.11 que resume los resultados en gráficos de barras de las mediciones correspondientes a los 98, 210, 298 y 400 días de exposición.

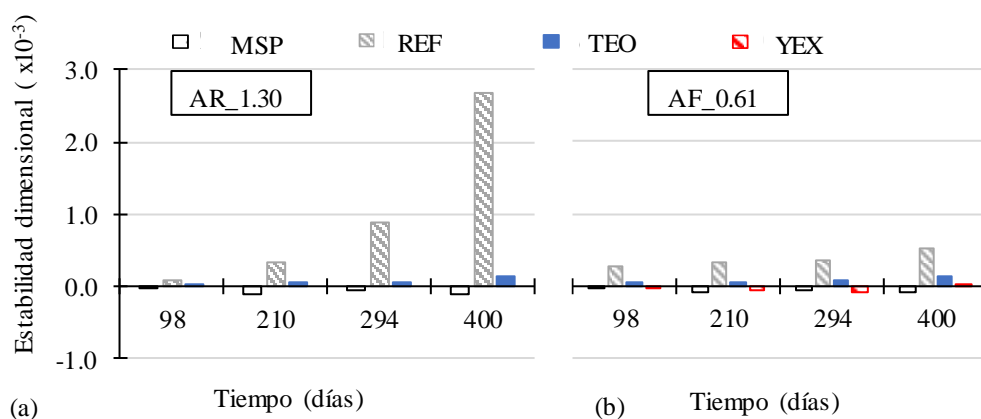


Figura 6.11 Resumen de la figura 6.10

El efecto del contenido de yeso se muestra en primera instancia al evaluar los morteros tipo TEO con respecto a los morteros tipo REF y MSP. La tendencia muestra que tanto los morteros tipo TEO como los MSP presentan una expansión cercana a cero. A diferencia de estos tipos de mortero, los morteros tipo REF si presentan una expansión en el tiempo y es diferente según el tipo de acelerante utilizado.

Así, al comparar los resultados de los morteros tipo TEO con los tipo REF, a los 400 días de exposición presentan entre 4,31 y 20,75 veces menos expansión. Este resultado está influenciado por la diferencia que hay entre los morteros TEO y REF con el acelerante AR 1.30. El mismo resultado no se presenta en los morteros con el acelerante AF_0.61. Por lo tanto, se puede concluir que la inclusión de la dosis teórica de yeso disminuye considerablemente la expansión en caso de utilizar un acelerante alcalino. La inclusión de yeso en los morteros con el acelerante AF_0.61 no es tan relevante dado que los morteros tipo REF no presentan una expansión significativa.

La diferencia entre los resultados se encuentra en la mayor formación de productos expansivos por parte de los morteros tipo REF. Tal y como se observó en los resultados de DRX (figura 6.8), este tipo de mortero presentó un aumento significativo en la formación de etringita y esa formación se refleja en los resultados en forma de expansión. Este comportamiento difiere de las mezclas tipo TEO y MSP, en ellas no se registraron un aumento en el porcentaje de etringita y en consecuencia se registra expansión en las probetas cercana a 0.

El efecto en el contenido de yeso se evidencia en segunda instancia, al comparar los morteros tipo YEX con los tipos REF y TEO. Los morteros tipo YEX no evidenciaron tendencia a la expansión. Además, como se muestra en la figura 6.11, los morteros tipo YEX en algunos puntos presentaron retracción.

Comparando los resultados se identifica la diferencia entre el comportamiento de los morteros, el mortero tipo MAFY_TEX presento una expansión 46,40 veces menor que el mortero MAF_REF y 10,75 veces menor que el mortero MAFY_TEO. Por lo tanto, se puede decir que el incremento del contenido de yeso entre los morteros tipo TEO y YEX no equivale a reducciones importantes en la expansión de las probetas.

No se evidencia una diferencia significativa entre el comportamiento de las expansiones de los morteros tipo YEX y TEO. Este resultado es consecuente con los resultados de DRX (figura 6.8). Ambas dosis de yeso limitaron la formación de productos expansivos.

Velocidad de propagación de onda de ultrasonido (VPU)

La figura 6.12 muestra la VPU en función del tiempo de exposición a los sulfatos. Los resultados se muestran de la misma manera que en el capítulo 5, apartado 5.3.6, en dicho apartado se realizó una regresión no lineal de los resultados promedio de VPU para cada mortero.

En la figura 6.12.a se muestran las mezclas TEO y REF con el acelerante AR_1.30 y la mezcla MSP. En la 6.14.b se muestran las mezclas TEO y REF con el acelerante AF_0.61 y también la mezcla MSP.

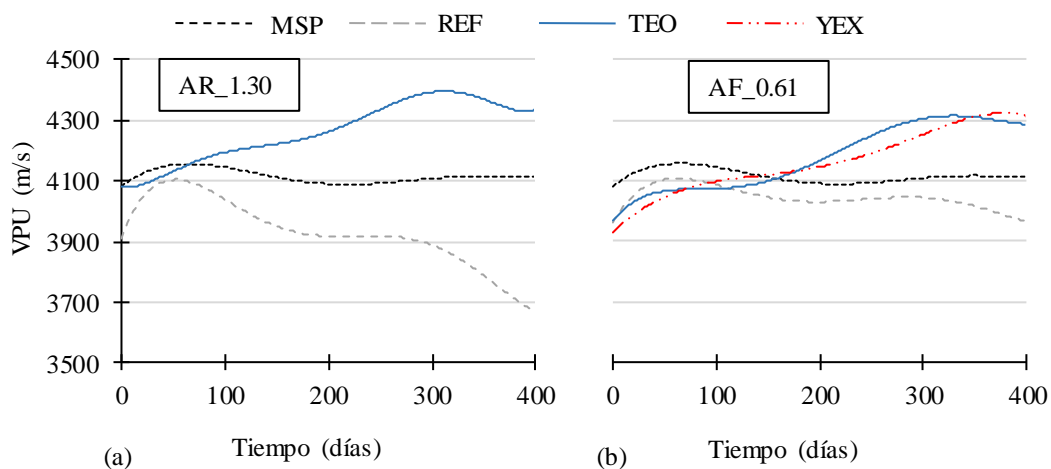


Figura 6.12 Regresión no lineal de los resultados de VPU según el tipo de acelerante (a) AR_1.30 y (b) AR_0.61

Como complemento a la figura 6.12, se presenta la tabla 6.8, que resume los puntos destacados. Estos puntos son la VPU inicial (antes de la exposición), el valor máximo de VPU alcanzado (se asocia con el inicio del deterioro), el efecto del deterioro (última medición menos el punto máximo) y la variación total desde el tiempo 0 de exposición hasta los 400 días.

Estos puntos destacados surgen del comportamiento de las curvas, que presentan un inicio que corresponde al valor inicial previo a la exposición a sulfatos. A partir de este punto, hay un incremento del VPU producto de la hidratación o bien de la formación de fases secundarias en los poros. Se llega a un valor máximo de VPU donde la curva pasa a tener una pendiente negativa, lo cual se asocia con un inicio de deterioro de la matriz del mortero.

Tabla 6.8 Resumen de los puntos más importantes obtenidos de las curvas VPU en la figura 6.12

Mortero	Valor inicial (m/s)	Valor máximo (m/s)	Tiempo de exposición en el máximo (días)	Variación desde el máximo hasta la última medición (m/s)	Variación desde 0 hasta 400 días (m/s)
MSP	4055.56	4158.91	126	-46.09	57.25
MAF_REF	3938.48	4107.12	21	-146.02	22.62
MAFY_TEO	3985.21	4334.49	238	-34.88	314.40
MAFY_YEX	3953.67	4334.46	378	-22.32	358.47
MAR_REF	3872.81	4107.76	28	-454.17	-219.22
MARY_TEO	4076.44	4395.13	322	-62.91	255.78

El efecto del contenido de yeso se muestra en primera instancia al evaluar los morteros tipo TEO con respecto a los morteros tipo REF y MSP. En el valor máximo, los morteros tipo TEO alcanzaron mayores resultados en comparación con los morteros MSP y REF (TEO>MSP>REF). Además, el tiempo para alcanzar dicho máximo es mayor en los morteros tipo TEO que en los morteros MSP y REF (TEO>MSP>REF).

El comportamiento descrito es producto de que las probetas de los morteros TEO no presentaron microfisuración durante este periodo de tiempo. Este resultado está en línea con los resultados obtenidos en la estabilidad dimensional (figura 6.10), en dicho ensayo los morteros TEO y MSP tuvieron una expansión cercana a 0. Además, no se evidencian cambios de color (tabla 6.7) que indiquen una descalcificación que varíe la densidad. A diferencia de los morteros tipo REF, al no haber una expansión, la VPU tiende a aumentar con el tiempo.

Posterior al punto máximo, el siguiente punto a evaluar es la variación entre el punto máximo hasta la última medición en los 400 días. En dicho punto, al presentar un valor máximo antes de los 400 días, todos los morteros evaluados en esta instancia (TEO, REF y MSP) presentaron una variación negativa. La variación negativa es superior en los morteros tipo REF, en promedio fue 5,70 veces superior a la variación de los morteros TEO y 6,51 veces superior a la variación de los morteros MSP.

Los resultados de la variación del punto máximo hasta la última medición están en línea con los obtenidos en la inspección visual (tabla 6.7), el contenido de etringita (figura 6.8) y la estabilidad dimensional (figura 6.10). En los morteros tipo TEO se registró un porcentaje de etringita sin variación en el tiempo, por ende, no se registraron expansiones. Al no registrarse expansiones no se dio una microfisuración en la probeta. Esto repercute en que la VPU varíe en menor intensidad en los morteros tipo TEO en comparación con los morteros tipo REF.

El efecto en el contenido de yeso se evidencia en segunda instancia, al comparar los morteros tipo YEX con los tipos REF y TEO. En el valor máximo los resultados de los morteros tipo YEX y TEO son prácticamente idénticos. Si se identifica una diferencia importante entre ellos dos y el mortero tipo REF.

El tiempo en donde que pasa para alcanzar el valor máximo se da en función del contenido de yeso. Los morteros tipo YEX presentan el máximo a los 378 días, en comparación con los morteros tipo TEO con 238 días y los morteros tipo REF con 21 días. El valor máximo se identifica como el punto donde el efecto del deterioro en la probeta inicia. Es por ello que los morteros tipo YEX, que formaron menor cantidad de fases con potencial expansivo, presentan este punto en mayor tiempo de exposición en comparación con los morteros tipo TEO y REF.

Posterior al punto máximo, el siguiente punto a evaluar es la variación entre el punto máximo hasta la última medición en los 400 días. Esta variación es menor en los morteros tipo YEX con respecto a los tipo TEO y REF. En los morteros YEX, al igual que en los morteros tipo TEO, no se registraron variaciones en los contenidos de etringita. Por lo tanto, no se registró expansión y por consiguiente la degradación registrada es similar a la del tipo TEO y mínima con respecto a los tipo REF, lo cual es consistente con los resultados obtenidos a lo largo del capítulo.

6.4. CONCLUSIONES

De lo expuesto en la campaña experimental desarrollada en este capítulo, producto del análisis de los resultados obtenidos, se obtienen las siguientes conclusiones:

- La inclusión de la dosis de yeso de las mezclas tipo TEO, disminuyó la lixiviación del sodio en los morteros. Se identificó en el capítulo 4, que el sodio permanecía en las fases aluminato y en el C-S-H de la matriz de los morteros que se proyectaron con acelerante alcalino con y sin yeso adicional. Sin embargo, al introducir yeso y aumentar el grado de hidratación de la alita, se aumenta también la relación de (C-S-H/Sodio). Por consiguiente, el sodio no tiene el mismo efecto de aumentar la solubilidad que podría tener en una mezcla sin yeso adicional.
- Al igual que sucedió con el sodio, la lixiviación del aluminio también disminuyó en los morteros tipo TEO. En este tipo de mortero se reduce la formación de la fase AFm en beneficio de la formación de etringita, la cual es una fase menos soluble que la AFm, por ende, el aluminio tiende a mantenerse en la matriz.

- Los resultados de la lixiviación tanto de calcio como del ion sulfato no varían debido a la incorporación de yeso en los morteros TEO. El yeso (CaSO_4^{2-}) incorpora tanto calcio como iones sulfatos al medio, sin embargo, al ser estos consumidos para la formación de fases, no son lixiviados al medio.
- La incorporación de yeso adicional mejoró la durabilidad frente a un ataque sulfático externo de los morteros al limitar la formación de fase AFm durante la hidratación. Al contar con menos porcentaje de esta fase, los sulfatos que ingresan tienen más dificultad para encontrar fases con potencial expansivo. Por ende, no se registró fisuración y la reducción de VPU se registró en edades muy avanzadas.
- La denominación de mezclas *sulforresistentes* en hormigones proyectados se recomienda que se evalúe en función de los aluminatos y sulfatos presentes en el cemento, como en los aportados por los acelerantes. Por lo tanto, se recomienda que la manera de evaluar una mezcla como sulforresistente o no es mediante la relación $\text{Al}/\text{SO}_4^{2-}$. En el marco de esta tesis doctoral se evaluaron dos relaciones distintas (TEO y YEX), que al disminuir dicha relación obtuvieron una mejora en la susceptibilidad ante un ASE. Sin embargo, se debe evaluar en el futuro el intervalo óptimo de dicha relación para descartar la utilización de una dosis menor o bien la inclusión de sulfato máxima para descartar un ataque sulfático interno.
- La inclusión de dosis de yeso superiores al de las mezclas tipo TEO, no representa mejoras sustanciales en la durabilidad de los morteros. Los morteros tipo TEO registraron una expansión inferior a la registrada por los morteros tipo REF y similar a la registrada por el tipo YEX. En los morteros tipo YEX y TEO no se registró fisuración o deterioro importante según la medición de VPU.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1. INTRODUCCION

A lo largo de las diferentes campañas experimentales de la tesis se ha llegado a una serie de conclusiones generales y específicas de importante alcance para el campo del hormigón proyectado. En el caso de las generales, darán cuenta del grado de cumplimiento de los objetivos generales propuestos, mientras que las conclusiones específicas, responden a los objetivos específicos planteados inicialmente.

Así pues, este capítulo permite, por un lado, presentar las conclusiones obtenidas en las campañas experimentales realizadas en el marco de esta tesis doctoral; mientras que, por otro lado, presenta las perspectivas de futuro derivadas de los resultados obtenidos en la misma.

7.2. CONCLUSIONES GENERALES

A pesar de los avances de las últimas décadas, el hormigón proyectado aún es un material que puede extender su utilización. Para ello se requieren aclarar dudas sobre su funcionamiento. Dentro de esas dudas se encuentran temas diversos como la

compatibilidad cemento-acelerante, el comportamiento mecánico y la durabilidad frente a un ataque sulfático externo. Esos temas son los que se enmarcan en esta tesis doctoral, a partir de ellos se plantearon los objetivos generales.

Con respecto al primer objetivo general, se analizó la caracterización y compatibilidad cemento-acelerante. En la tesis se demuestra que la introducción de un acelerante de fraguado modifica la hidratación del C_3A y de la alita. El acelerante consume los sulfatos del sistema, de esta forma el C_3A forma monosulfoaluminato al hidratarse, el cual, al depositarse en la partícula de cemento, reduce el grado de hidratación de la alita. Por ende, las resistencias mecánicas más bajas se midieron en las mezclas que disponían menos sulfatos para la hidratación del C_3A .

El segundo objetivo general corresponde al comportamiento de la hidratación de mezclas proyectadas en función del contenido de yeso. Las propiedades químicas y mecánicas se analizaron utilizando como variable el contenido de yeso en distintos tipos de mezclas. Se identificó una mejora en las propiedades mecánicas cuando el contenido de yeso se ajusta en función de los aluminatos introducidos por el acelerante. La introducción de yeso permite controlar la reacción inicial del acelerante y de esta manera lograr grados de hidratación más elevados de las fases silicato.

El tercer objetivo general corresponde a la evaluación del comportamiento de mezclas proyectadas ante un ataque sulfático externo (ASE). La evaluación se realizó al identificar la influencia de la proyección, del tipo de cemento, tipo de acelerante y la edad de inicio de exposición ante un ASE. Se identificó que la proyección de la mezcla modifica la estructura de la matriz haciéndola más susceptible a un ASE. Además, la utilización de un tipo de cemento sulforresistente no asegura la integridad de matriz proyectada frente a un ASE. Se identifica que al utilizar aditivos acelerantes libres de álcalis se presentan condiciones que hacen que la mezcla no sea igual de susceptible que al utilizar acelerantes alcalinos. Por último, se determinó que la edad de inicio de exposición es una variable a considerar, lo cual es producto de identificar que la introducción de la mezcla a una edad más temprana presenta como consecuencia un mayor deterioro de la probeta.

El último objetivo general es la evaluación de la lixiviación y del ASE en mezclas proyectadas en función del contenido de yeso. Se identificó que mediante la incorporación de yeso se limita la formación de fases con potencial expansivo en caso de ASE. Por ende, se reducen las expansiones, el deterioro de la mezcla y el alcance del ASE. En paralelo se identificó que no se aumentaron los lixivios al aumentar el contenido de yeso de la mezcla. Todo lo contrario, en mezclas con acelerante alcalino la lixiviación de aluminio y sodio disminuyó.

7.3. CONCLUSIONES ESPECIFICAS

Las conclusiones específicas se presentan en función de las diferentes temáticas tratadas en las tesis. Cada capítulo de esta tesis doctoral se basa en profundizar en un tema específico mediante una campaña experimental, a partir de la cual se obtuvieron resultados que permiten plantear estas conclusiones.

Caracterización de mezclas proyectadas

- La introducción del acelerante de fraguado modifica la dinámica de hidratación de la mezcla, que depende de la dosis de aluminato y sulfato del acelerante. Los acelerantes libres de álcalis presentaron la mayor formación inicial de etringita y una mayor reactividad en comparación con el acelerante alcalino. Esto sucede a pesar de que el acelerante alcalino analizado tiene un mayor contenido de aluminatos que uno de los acelerantes libres de álcali. Por ende, debe tomarse en cuenta el efecto del contenido de sulfato en el acelerante para la formación de etringita.
- Los aluminatos del acelerante inician el desarrollo de resistencia mecánica consumiendo el sulfato disponible y formando etringita. A continuación, se da la reacción del C_3A del cemento con el sulfato remanente de la reacción del acelerante. En ninguna de las mezclas analizadas había sulfato suficiente para la reacción del C_3A , por ende, la etringita dejó de ser estable. Esto dio lugar a la formación de monosulfoaluminato, siendo la cantidad formada dependiente de la relación C_3A y SO_3 sobrante de la reacción del acelerante. Por ejemplo, a las 4 h de la colocación del acelerante, el paso de una relación C_3A/SO_3 de 0,474 a 0,808; equivale a un aumento de 6,42 veces de la presencia de AFm en la mezcla.
- El depósito de monosulfoaluminato en la partícula de cemento limita la hidratación de la alita. Se observa una relación entre el aumento de formación de la fase AFm y la disminución de la disolución de la alita entre las 4 y 12 h de hidratación. La intensidad de ambos fenómenos varía en función de la relación C_3A_{CEM} y el sulfato sobrante de la reacción del acelerante.
- La incorporación de NaOH en los acelerantes alcalinos fomenta la rápida disolución de la alita. Inicialmente la formación de portlandita en este tipo de acelerante es 8,3 veces superior que en los acelerantes libres de álcalis.
- La resistencia mecánica entre las 4 y 12 h depende de dos factores. Inicialmente depende de la intensidad de la reacción de los acelerantes, seguido del desarrollo en la hidratación de la alita. Se observa que en este periodo de tiempo la resistencia

mecánica es inversamente proporcional a la relación entre el C_3A y el SO_3 sobrante de la reacción del acelerante.

- Los resultados de resistencia mecánica a los 7, 28 y 98 días muestran una variación inversamente proporcional a la relación C_3A_{CEM}/SO_4 . En sí, las mezclas donde dicha relación es más cercana a la formación de menos cantidad de monosulfoaluminato ($\approx 0,33$) obtiene los mejores resultados en resistencia mecánica, lo cual se debe a un mayor grado de hidratación de la alita.

Influencia del contenido de yeso en mezclas proyectadas

- La adición de yeso para lograr un balance teórico con los aluminatos del acelerante (ecuación 4.1, Capítulo 4) favorece la formación de etringita. Se detectó que la velocidad de formación de la etringita en las mezclas ajustadas con la dosis teórica de yeso es 1,70 veces mayor que en las mezclas de referencia sin dicho ajuste. Esto da lugar a que, a 1,25 horas de la incorporación del acelerante, las mezclas con dicha adición de yeso (TEO, en el texto) tienen hasta 71,47 % más de resistencia a la penetración que las mezclas proyectadas convencionales.
- Al incorporar la dosis teórica de yeso (ecuación 4.1, Capítulo 4) y alcanzar un equilibrio con los aluminatos del acelerante, se limita que la formación de monosulfoaluminato previo a la hidratación de la alita. A partir de las 4 h, la formación de monosulfoaluminato en las mezclas sin yeso adicional es aproximadamente el doble que en las mezclas ajustadas.
- La formación de monosulfoaluminato está presente, antes de las 4 h de incorporado el acelerante, en las mezclas con yeso adicional (TEO y YEX en el texto). A pesar de la incorporación de yeso para limitarlo, el endurecimiento inicial restringe el acceso al sulfato del yeso. Sin embargo, el monosulfoaluminato encontrado en este tipo de mezclas es aproximadamente la mitad que en las mezclas sin yeso adicional.
- El efecto de la formación temprana del monosulfoaluminato en la hidratación de la alita se observa en la resistencia mecánica a las 12 horas de la proyección. Según la calorimetría isotérmica, la hidratación de la alita se da entre las 4 y las 12 horas posteriores a la proyección. Durante dicho periodo, la mezcla con yeso adicional y ajustado teóricamente al aluminato del acelerante, muestra un 17,45 % más de resistencia mecánica que las mezclas sin ajustar.
- La utilización de una cantidad superior de yeso (mezclas YEX en el texto) al de la dosis indicada como teórica, mejora las prestaciones a corto plazo, pero a largo

plazo, estas se ven afectadas negativamente. Esto se evidencia al obtener resistencias mecánicas iniciales (< 4 h) hasta en un 75 % superiores a una mezcla sin yeso adicional. Sin embargo, a los 28 días, se obtienen resistencias mecánicas hasta un 13 % inferiores a las mezclas sin yeso adicional.

- Los resultados de SEM sugieren que el sodio proveniente de los acelerantes alcalinos se mantiene en las mezclas endurecidas, principalmente en las fases aluminato y C-S-H.

Ataque sulfático externo en mezclas proyectadas

- Las mezclas proyectadas con acelerante alcalino presenta mayor deterioro, expansión y formación de etringita durante la exposición a sulfatos. Por ejemplo, los resultados de velocidad de propagación de onda de ultrasonido mostraron que las mezclas con acelerante alcalino presentaron un deterioro 2,88 veces superior que las mezclas con acelerante libre de álcalis. Además, las mezclas con acelerante alcalino presentaron mayor expansión que las mezclas con acelerante libre de álcali. Producto de ello, las mediciones en este tipo de mezcla, terminaron antes de los 400 días debido deterioro completo. Por último, a los 300 días de exposición, las mezclas con acelerante alcalino presentaron una formación de etringita 1,66 veces superior a la de las mezclas con acelerante libre de álcali.
- Los resultados de las mezclas con acelerante alcalino varían en función del contenido de sodio de este. En la literatura se identifica que el sodio, al depositarse en fases como el monosulfoaluminato, favorece la disolución de dicha fase. En el caso específico del monosulfoaluminato, el incremento de la ratio de disolución se traduce en la potencial formación de etringita secundaria. Esto a su vez, puede tener como consecuencia el deterioro de la matriz.
- Los cristales de etringita formados en los poros de las mezclas sin proyectar son dos y cuatro veces más pequeños que en las mezclas proyectadas con acelerante libre de álcalis y alcalino, respectivamente. Debido a la edad de las probetas (>400 días) es probable que esta etringita sea producto de una formación secundaria.
- Las mezclas cuya exposición a los sulfatos inició a los 7 días presentaron mayor degradación interna, expansión y formación de etringita en comparación con las mezclas cuyo inicio fue a los 28 días. Esto se debe a una mayor porosidad (4,03 %) y menor resistencia mecánica (7,3 % menos) en las primeras, lo cual modifica el potencial del efecto de amortiguamiento en los poros de la probeta.

- La recomendación de emplear cementos sulforresistente no es suficiente para limitar el ataque sulfático en todos los casos. La incorporación de dosis adicionales de aluminatos proveniente del uso de aditivos acelerantes, incrementa la formación de fases con potencial expansivo en la matriz. Esto puede dar lugar a expansiones y degradación.

Efecto del yeso en la lixiviación y el ataque sulfático externo en mezclas proyectadas

- La inclusión del yeso en la dosis teórica, disminuyó la lixiviación del sodio en 2,04 veces. Se identificó que el sodio permanecía en fases hidratadas de mezclas con acelerantes alcalinos. La inclusión de yeso permitió la disolución de mayor cantidad de alita y la formación de etringita. Esto tuvo como consecuencia, que el sodio quedó depositado en fases menos solubles. Además, al formar mayor cantidad de C-S-H las mezclas con yeso presentan un mayor ratio C-S-H/sodio, lo que al final ralentiza la posibilidad que el sodio modifique la solubilidad de dicha fase.
- La lixiviación de aluminio disminuye en mezclas con la dosis de yeso ajustada al aluminato del acelerante en comparación a las mezclas sin ajustar (1,95 veces menos). En las primeras se da una menor formación de fase AFm, la cual es una fase menos soluble en agua que la etringita, por ende, se cuantificó una menor lixiviación de aluminio en el líquido.
- A pesar de la incorporación de sulfato y calcio por parte del yeso, no se registró aumento en la lixiviación de estos elementos en las mezclas donde se incluyó de manera adicional. Esto se debe a que estas mezclas forman hidratos menos solubles en agua que las mezclas sin yeso adicional.
- La incorporación de la dosis de yeso ajustada con los aluminatos del acelerante, mejoró la durabilidad de las mezclas ante un ataque sulfático externo. Esto se debe a que este tipo de mezclas forman menos de la mitad de fase AFm (1,7-2,0 veces) que las mezclas sin yeso adicional. Dicha fase es conocida por ser una de las principales fuentes de aluminato para la formación de etringita secundaria. La incorporación de más yeso que la dosis teórica, no implican evidentes mejoras en la durabilidad. Tanto los morteros con la dosis teórica de yeso como los morteros con dosis mayores (tipo YEX en el texto) tuvieron similares resultados en expansiones y deterioro interno.
- Por último, en el desarrollo de la tesis se ha puesto en evidencia que la clasificación de mezclas proyectadas como sulforresistentes no debe hacerse solo por el tipo de cemento utilizado. Es posible lograr mezclas proyectadas y

sulforresistentes cuando se da un balance con la dosis teórica de yeso entre los aluminatos del acelerante y el sulfato del yeso.

7.4. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

A pesar de las contribuciones descritas en el apartado anterior, se requiere continuar con la investigación en los temas tratados en el marco de esta tesis doctoral. Por esta razón, se sugieren futuras líneas de investigación y campañas experimentales.

Caracterización de mezclas proyectadas

Se propone la exploración del desarrollo de propiedades mecánicas, mediante la utilización de cámaras térmicas que permitan identificar zonas de menor hidratación. Dicha técnica permitiría en túneles identificar zonas con potencial de desprendimiento.

Ampliar la campaña experimental con diferentes tipos de acelerantes. El rango de contenido de aluminato, sulfato y sodio puede variar hasta ajustarse para obtener mejores prestaciones.

La variación de la resistencia mecánica inicial en función de la viscosidad del acelerante es un aspecto aun por evaluar. En sí, el mezclado se considera uniforme a la hora de salir expulsado de la boquilla del equipo. Sin embargo, esto puede variar si el contenido de sólidos varía la viscosidad del acelerante, pudiéndose considerar muy elevada para combinarse completamente con la mezcla base. Producto de esto puede presentarse el desarrollo de resistencia mecánica de manera diferenciada en zonas específicas del área proyectada.

Influencia del contenido de yeso en mezclas proyectadas

En esta tesis se identificó el contenido teórico de yeso adicional para mejorar las propiedades. Sin embargo, al igual que se mencionó anteriormente es posible la optimización experimental del contenido de sulfatos en el cemento. Con esta técnica se mide cual es el rango óptimo de yeso que debe contener el cemento para cada tipo de acelerante. Se propone para cumplir dicha optimización, la calorimetría isotérmica que se utilizaría para medir periodos de inducción y la curva de hidratación de la alita en pastas proyectadas.

Se propone la evaluación de la posible incorporación de áridos reciclados en la mezcla del hormigón proyectado. Una de las desventajas comunes que presentan los

áridos reciclados es la presencia de sulfatos en su contenido. Esto tal y como se ha visto puede representar una ventaja en el hormigón proyectado.

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis se propone la utilización en pruebas a escala hormigón con la optimización del contenido de yeso. Con ello se permitirá probar en un mayor rango las ventajas derivadas de ajustar el contenido de aluminatos del acelerante con el sulfato en la mezcla.

Ataque sulfático externo en mezclas proyectadas

Es necesaria la evaluación vía resonancia magnética nuclear (RMN) para la cuantificación de la densidad del C-S-H y fases aluminatos en mezclas con acelerantes alcalinos. Con esta técnica es posible identificar si la dosis de sodio en estos acelerantes varía la densidad de estas fases, situación que no fue posible identificar en el marco de esta tesis doctoral.

Asimismo, se propone incluir en la normativa la variación que implica la inclusión de acelerantes de fraguado en una mezcla considerada como sulforresistente. En la condición actual no se limita la introducción de aluminatos por otra vía adicional al cemento. En los resultados de la presente tesis se ha mostrado que a pesar de utilizar cementos considerados como sulforresistente para las mezclas proyectadas, se presentaron daños que pueden comprometer la estructura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Kikkawa, K. Itoh, T. Hori, Y. Toyosawa, R.P. Orense, Analysis of labour accidents in tunnel construction and introduction of prevention measures, *Ind. Health*. 53 (2015) 517–521. doi:10.2486/indhealth.2014-0226.
- [2] I. Galobardes, S.H.. Cavalaro, C.I. Goodier, S. Austin, Á. Rueda, Maturity method to predict the evolution of the properties of sprayed concrete, *Constr. Build. Mater.* 79 (2015) 357–369. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.038.
- [3] R.P. Salvador, Accelerated cementitious matrices: hydration, microstructure and mechanical strength, (Ph.D Thesis), Universidad Politecnica de Catalunya, 2016.
- [4] P.J.. Mehta, P.Kumar. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materiales*, Third Edit, 2006. doi:10.1036/0071589198.
- [5] M. Lei, L. Peng, C. Shi, S. Wang, Experimental study on the damage mechanism of tunnel structure suffering from sulfate attack, *Tunn. Undergr. Sp. Technol.* 36 (2013) 5–13. doi:10.1016/j.tust.2013.01.007.
- [6] marketsandmarkets.com, No Title, Shotcrete/Sprayed Concr. Mark. by Process (Wet Dry), Appl. (Undergr. Constr. Water Retaining Struct. Prot. Coatings, Repair Work. Syst. (Robotic Manual), Reg. - Glob. Forecast. to 2021. (n.d.). <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/Sprayed-concrete-shotcrete-market-1116.html> (accessed October 5, 2017).
- [7] I. Galobardes Reyes, Characterization and control of wet-mix sprayed concrete with accelerators (Ph.D Thesis), Universidad Politecnica de Catalunya, 2013.
- [8] Q. Xu, J. Stark, Early hydration of ordinary Portland cement with an alkaline shotcrete accelerator, *Adv. Cem. Res.* 17 (2005) 1–8.

- doi:10.1680/adcr.17.1.1.58390.
- [9] C. Maltese, C. Pistolesi, A. Bravo, T. Cerulli, D. Salvioni, M. Squinzi, Formation of nanocrystals of AFt phase during the reaction between alkali-free accelerators and hydrating cement: a key factor for sprayed concretes setting and hardening, RILEM Proc. F. Full J. Title RILEM Proc. PRO 45 (2005) 329–338.
- [10] A. Quennoz, K.L. Scrivener, Hydration of C₃A–gypsum systems, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1032–1041. doi:10.1016/j.cemconres.2012.04.005.
- [11] A. Quennoz, K.L. Scrivener, Interactions between alite and C₃A–gypsum hydrations in model cements, Cem. Concr. Res. 44 (2013) 46–54. doi:10.1016/j.cemconres.2012.10.018.
- [12] R.P. Salvador, S.H. Cavalaro, M. Cincotto, A.D. Figueiredo, Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete, Cem. Concr. Res. J. 89 (2016) 230–248. doi:10.1016.
- [13] C. Paglia, F. Wombacher, H. Böhni, The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: Influence of the temperature on the sulfate attack mechanisms and damage, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 387–395. doi:10.1016/S0008-8846(02)00967-5.
- [14] C. Paglia, F. Wombacher, H. Böhni, M. Sommer, An evaluation of the sulfate resistance of cementitious material accelerated with alkali-free and alkaline admixtures: Laboratory vs. field, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 665–671. doi:10.1016/S0008-8846(01)00739-6.
- [15] R.P. Salvador, S.H.P. Cavalaro, M. Cano, A.D. Figueiredo, Influence of spraying on the early hydration of accelerated cement pastes, Cem. Concr. Res. 88 (2016) 7–19. doi:10.1016/j.cemconres.2016.06.005.
- [16] R.P. Salvador, S.H. Cavalaro, R. Monte, Relation between chemical processes and mechanical properties of sprayed cementitious matrices containing accelerators, Cem. Concr. Compos. 79 (2017) 1–40. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.02.002.
- [17] A. Schindler, T. Dossey, Temperature Control During Construction to Improve the Long Term Performance of Portland Cement Concrete Pavements, (Ph.D Thesis), University of Texas, 2002.
- [18] P. Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Ed, Elsevier Science & Technology Books, 2004. doi:10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X.
- [19] P. Juilland, A. Kumar, E. Gallucci, R.J. Flatt, K.L. Scrivener, Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1175–1188. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.011.
- [20] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, Mechanisms and parameters

- controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1418–1426. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.001.
- [21] S. Pourchet, L. Regnaud, A. Nonat, Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate., *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 989–996. doi:10.1016/j.cemconres.2009.07.019.
- [22] I. Oliveira, *Reacción sulfática interna en presas de hormigón: cinética del comportamiento* (Ph.D Thesis), Universidad Politécnica de Catalunya, 2011.
- [23] R.P. Salvador, S.H. Cavalaro, I. Segura, A.D. Figueiredo, J. Pérez, Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 386–398. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.101.
- [24] J. Schlumpf, J. Höfler, *Shotcrete in tunnel construction*, third, Putzmeister AG, Aichtal, Alemania, 2006.
- [25] L.R. Prudêncio, Accelerating admixtures for shotcrete, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 213–219. doi:10.1016/S0958-9465(98)80007-3.
- [26] G. Li, P. Le Bescop, M. Moranville, The U-Phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 27–33.
- [27] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.004.
- [28] T. Ikumi, S.H.P. Cavalaro, I. Segura, A. Aguado, Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling, *Cem. Concr. Res.* 63 (2014) 105–116. doi:10.1016/j.cemconres.2014.05.011.
- [29] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, Acad. Press. 20 (1990) 335. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
- [30] M. Collepardi, A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 401–407. doi:10.1016/S0958-9465(02)00080-X.
- [31] T. Ikumi, *New insights on the fundamentals and modeling of the external sulfate attack in concrete structures*, (Ph.D Thesis), Universidad Politécnica de Catalunya, 2017.
- [32] M. Sahmaran, T. Erdem, I. Yaman, Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting–drying and heating–cooling environments, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1771–1778. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.05.012.
- [33] ASTM C150-07, *Standard Specification for Portland Cement*, Annu. B. ASTM Standards. 552 (2007).
- [34] K.E. Kurtis, P.J.M. Monteiro, S.M. Madanat, Empirical models to predict concrete expansion caused by sulfate attack, *ACI Mater.* (2000) 156–167.

- [35] C. Ouyang, A. Nanni, W.F. Chang, Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 699–709. doi:10.1016/0008-8846(88)90092-0.
- [36] F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson, Durability of concrete - Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 226–246. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.015.
- [37] L. Agulló, A. Aguado, Propuesta metodológica para dosificación del hormigón proyectado, *Hormigon y Acero* 2001; 220:43-56.
- [38] AENOR, UNE-EN 14488-1 Ensayos de hormigón proyectado parte 1: toma de muestra de hormigón fresco y endurecido, (2006).
- [39] ASTM C403/C 403M-08, Standard Test Method for Time of setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance, *Am. Soc. Test. Mater.* i (2008) 1–7.
- [40] AENOR, UNE EN 14488-2 ensayos de hormigón proyectado parte 2: resistencia a compresión del hormigón proyectado a corta edad, (2007).
- [41] ASTM, ASTM C642 Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, *ASTM Int.* (2006) 1–3.
- [42] ASTM, ASTM C39 Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens 1, *ASTM Int.* i (2008) 1–7.
- [43] M.A.G. de la Torre, A.G. Bruque, S. Campo, J. Aranda, The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1347–1356.
- [44] T. Tsurumi, Y. Hirano, H. Kato, T. Kamiya, M. Daimon, Crystal structure and hydration of belite, *Ceramic Transactions* 40 (1994) 19-25.
- [45] J.W. Mondal, P. Jeffery, The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, *Acta Crystallogr. B.* 31 (1975) 689–697.
- [46] S. Colville, A.A. Geller, The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, *Acta Crystallogr. B.* 27 (1971) 2311–2315.
- [47] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1499–1519. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.034.
- [48] R. Wartchow, Learnt profile“-Methode(LP) fuer Calcit und Vergleich mit der ”Background peak background“-Methode (BPB), *Zeitschrift Fuer Krist. Krist. Krist.* 186 (1989) 300–302.
- [49] H.E. Petch, The hydrogen positions in portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as indicated by the electron distribution, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 950–957.
- [50] J. Goetz-Neunhoeffler, F. Neubauer, Refined ettringite structure for quantitative

- X-ray diffraction analysis, Powder Diffr. (2006) 4–11.
- [51] R. Allmann, Die Doppelschichtstruktur der plättchenförmigen Calcium-Aluminium-H Salze am Beispiel des $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$, Neues Jahrb. Für Mineral. Monatshefte. (1968) 140–144.
- [52] H. Runcevski, T. Dinnebier, R.E. Magdysyuk, O.V. Poellmann, Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 68 (2012) 493–500.
- [53] O. Francois, M. Renaudin, G. Evrard, A cementitious compound with composition $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 54 (1998) 1214–1217.
- [54] A.G. Nord, Refinement of the crystal structure of thenardite, Na_2SO_4 (V), Acta Chem. Scand. 27 (1973) 814–822.
- [55] G. Effenberger, H. Kirfel, A. Will, Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Tschermarks Mineral. Und Petrogr. Mitteilungen. 31 (1983) 151–164.
- [56] J.D. Jorgensen, Compression mechanisms in alpha-quartz structures SiO_2 , J. Appl. Phys. 49 (1978) 5473–5478.
- [57] K. Cromer, D.T. Herrington, The structures of anatase and rutile, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4708–4709.
- [58] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 1–18. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.017.
- [59] B.M. Gassó, Impact of alkali salts on the kinetics and microstructural development of cementitious systems, (Ph.D Thesis), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2015.
- [60] A. Kumar, Modelling hydration kinetics of cementitious systems, (Ph.D Thesis), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2012.
- [61] AENOR, UNE EN 197-1 2011 Composition, specifications and conformity criteria for common cements., (2009) 9–11.
- [62] B. Rasheeduzzafar, S.N. Abduljawwad, Magnesium-Sodium sulfate attack in plain and blended cements, Mater. Civ. Eng. 6 (1994) 201–222.
- [63] O.S. Baghabra Al-Amoudi, Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, Cem. Concr. Compos. 24 (2002) 305–316. doi:10.1016/S0958-9465(01)00082-8.
- [64] F. Bellmann, B. Möser, J. Stark, Influence of sulfate solution concentration on the

- formation of gypsum in sulfate resistance test specimen, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 358–363. doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.006.
- [65] N.N. Naik, A.C. Jupe, S.R. Stock, A.P. Wilkinson, P.L. Lee, K.E. Kurtis, Sulfate attack monitored by microCT and EDXRD: Influence of cement type, water-to-cement ratio, and aggregate, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 144–159. doi:10.1016/j.cemconres.2005.06.004.
- [66] T. Schmidt, Sulfate attack and the Role of Internal carbonate on the formatIon of thaumasite, (Ph.D Thesis), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2007.
- [67] Y. Senhadji, M. Mouli, H. Khelafi, A.S. Benosman, Sulfate attack of Algerian cement-based material with crushed limestone filler cured at different temperatures, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 34 (2010) 131–143. doi:10.3906/muh-1003-104.
- [68] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, M.A. González, Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20°C, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 77–84. doi:10.1016/j.cemconcomp.2003.10.003.
- [69] I. Galobardes, S.H.. Cavalaro, A. Aguado, T. Garcia, Estimation of the modulus of elasticity for sprayed concrete, *Constr. Build. Mater.* 53 (2014) 48–58. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.046.
- [70] ASTM, ASTM: C490 Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste , Mortar , and Concrete 1, ASTM Int. (2008) 1–5.
- [71] R.C.O. Neill, J.D. Thorpe, Guide to Durable Concrete Reported by ACI Committee 201, (2001) 1–41.
- [72] R.P. Salvador, S.H.. Cavalaro, I. Segura, M.G. Hernández, J. Ranz, , Relation between ultrasound measurements and phase evolution in accelerated cementitious matrices, *Mater. Des.* 113 (2017) 341–352. doi:10.1016/j.matdes.2016.10.022.
- [73] Netherlands Normalisation Institute, NEN 7375:2004, (2005) 1–32.
- [74] OMS, Guías para la calidad del agua potable, Tercera ed, Geneve, Suiza, 2006.

ANEJO 1

ENSAYO INSPECCION VISUAL

A1.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 5 y 6 se han presentado los resultados del ensayo de inspección visual realizado en cada una de las probetas. Ahora bien, dado que el conjunto de probetas es numeroso y, consecuentemente, implica mucha información; podría distorsionar el hilo argumental de la explicación

El objetivo del presente anejo es presentar los resultados de la inspección visual de cada una de las probetas. Este ensayo se diseña con el objetivo de evaluar los cambios físicos en la probeta producto del ataque sulfático externo. La discusión y análisis de los resultados se encuentran en el capítulo 5 y 6.

Los resultados obtenidos de la inspección visual se presentan mediante tablas. En cada tabla se presentan tres imágenes de probetas que corresponden a un mismo tipo de mezcla. En cada una de esas tres probetas por mezcla se presentan las imágenes correspondientes a 2 situaciones temporales diferentes: Inicial (0 días tras el desmoldeo) y final (400 días después de estar sometida al ataque sulfático externo). Por lo tanto, al ser 3 probetas en estudio, si 2 probetas coinciden en el resultado se tomará este como el promedio.

Como resultados de la inspección visual se señalan los siguientes:

- Cambio de color
- Fisuración
- Disgregación

definiéndose 4 valores de daño (ninguno, bajo, medio y alto). Las ubicaciones de las posibles variaciones se señalan siguiendo una misma nomenclatura basada en la figura A1.1.

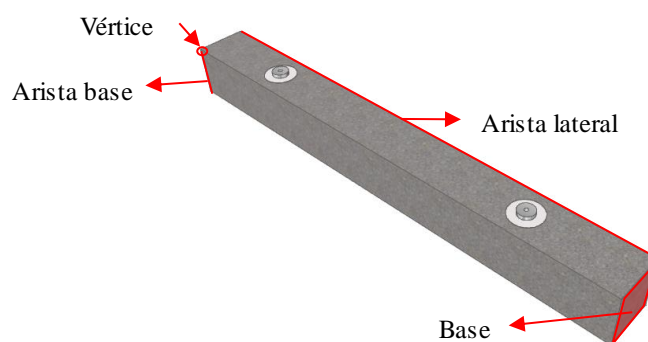


Figura A1.1 Ubicación de los puntos principales de la probeta

A1.2 RESULTADOS PROBETAS CAPITULO 5







Las mezclas que se analizan en el capítulo 5, se muestran en la tabla A1.1.

Tabla A1.1 Mezclas analizadas

Cemento	Acelerante	Inicio de Exposición (días)	Tabla con imágenes
CI_0.59	REF	28	A1.2
	AF_0.61	7	A1.3
	AF_0.42	28	A1.4
	AR_1.30	7	A1.6
	AR_0.80	28	A1.7
	AR_0.80	28	A1.8
CII_0.44	REF	28	A1.9
	AR_0.80	7	A1.10
	AR_0.80	28	A1.11

En la tabla A1.2 se muestran las imágenes de las probetas de la mezcla *CI_0.59_REF*. Las imágenes muestran una nula variación en los 400 días de exposición. Ninguna de las características a evaluar presenta variación.

Tabla A1.2 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla *CI_0.59_REF_28*

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
			
2			
			
3			
			
Nombre en imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
9AA	Ninguno	Ninguna	Ninguna
9BB	Ninguno	Ninguna	Ninguna
9EE	Ninguno	Ninguna	Ninguna
Promedio	Ninguno	Ninguna	Ninguna

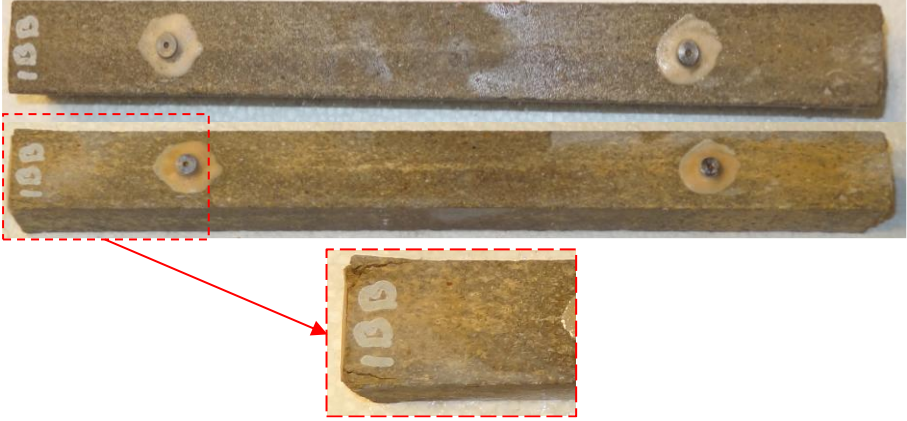


La tabla A1.3 expone las imágenes de las probetas de la mezcla *CI_0.59_AF_0.61_7*. Se destaca un cambio de color en grado bajo como tendencia. En detalle se muestra en la probeta 1A fisuración de la arista lateral, en la probeta 1C se muestra disgregación de una parte de la cara de la probeta y en la probeta 1E se muestra fisuración de la arista lateral.

Tabla A1.3 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AF_0.61_7

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
2			
3			
Nombre en imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
1A	Bajo	Baja	Ninguna
1C	Bajo	Ninguna	Baja
1E	Bajo	Baja	Ninguna
Promedio	Bajo	Baja	Ninguna




A continuación, en la tabla A1.4 se presentan las imágenes correspondientes a la mezcla *CI_0.59 AF_0.61_28*. Se observa una tendencia a un cambio bajo de color en todas las probetas. La fisuración aparece únicamente en el detalle de la probeta 1BB en la zona de los vértices. No hay disgregación de material en ninguna de las probetas.

Tabla A1.4 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla *CI_0.59 AF_0.61_28*

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
2			
3			
Nombre en imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
1BB	Bajo	Baja	Ninguna
1EE	Bajo	Ninguna	Ninguna
1FF	Bajo	Ninguna	Ninguna
Promedio	Bajo	Ninguna	Ninguna

La tabla A1.5 muestra las imágenes de las probetas de la mezcla *CI_0.59_AF_0.42_28*. Se observa en las imágenes un cambio de color medio en las probetas 3AA y 3EE. En esta última probeta, se observa el cambio de color en detalle. La fisuración y disgregación no se presentó en ninguna de las probetas.

Tabla A1.5 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla *CI_0.59_AF_0.42_28*

Probeta #	Imagen 0 – 400 días			
1				
				
3				
Nombre en imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación	
3AA	Medio	Ninguna	Ninguna	
3DD	Bajo	Ninguna	Ninguna	
3EE	Medio	Ninguna	Ninguna	
Promedio	Medio	Ninguna	Ninguna	

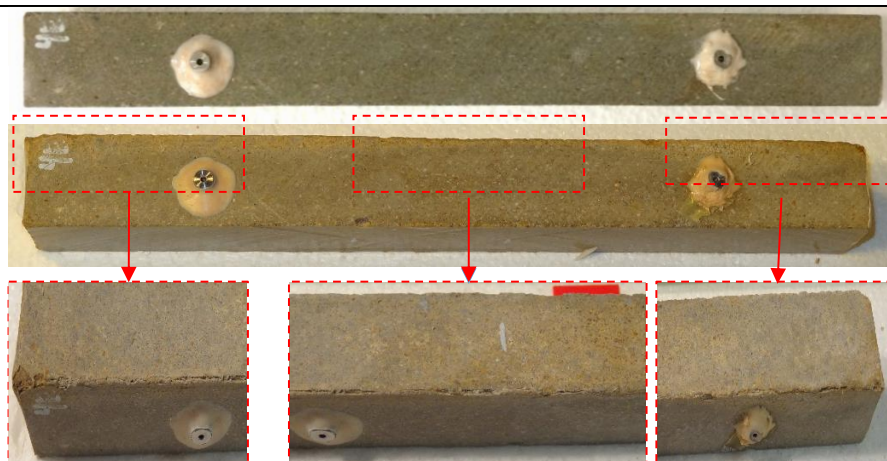
La tabla A1.6 muestra las imágenes de las probetas correspondientes a la inspección visual de la mezcla *CI_0.59_AR_1.30_7*. En ella se observa un cambio de color medio en las probetas 4A y 4B. La probeta 4E presento un cambio de color bajo y ubicado en las aristas laterales.

La fisuración se presentó en todas las probetas de esta mezcla en grado alto o medio. En la probeta 4A y 4E la fisuración se presentó en las aristas laterales y en los vértices. En la probeta 4B se presentó la fractura de la probeta, lo que impidió seguir midiendo la expansión, por lo tanto, se considera que esta probeta tuvo una fisuración alta. La disgregación se presentó en los vértices de todas las probetas en grado bajo y solo en la probeta 4B se consideró medio por la ruptura de uno de los vértices.

Tabla A1.6 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla *CI_0.59_AR_1.30_7*

Probeta #	Imagen 0 – 400 días
1	
2	

3



Nombre en imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
4A	Medio	Medio	Bajo
4B	Medio	Alto	Medio
4E	Bajo	Medio	Bajo
Promedio	Medio	Medio	Bajo

A continuación, en la tabla A1.7 se muestran las imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla *CI_0.59_AR_1.30_28*. Las probetas presentaron una tendencia a un cambio de color con el grado de bajo. Este cambio de color, estuvo localizado en las esquinas principalmente, tal y como se puede ver en las imágenes de la tabla A1.9.

La fisuración se presenta en grado medio, ninguna probeta presentó una fisuración completa que comprometiera su integridad. En la probeta 4CC, se muestra una fisuración en forma de estrías longitudinales, las cuales se muestran en el detalle de la fotografía. Además, en esta misma probeta se presentó fisuración en las esquinas laterales de ella. La fisuración en las esquinas también se presentó en las demás probetas 4EE y 4FF.

La disgregación tuvo una tendencia de ser en grado bajo. Donde todas las probetas perdieron material en los vértices. No se presentó disgregación importante en las aristas. La única probeta que salió de la tendencia es la 4FF, en donde los vértices presentaron una disgregación considerada con el grado de media.

Tabla A1.7 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AR_1.30_28

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
2			
3			
Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
4CC	Bajo	Media	Baja
4EE	Bajo	Media	Baja
4FF	Bajo	Baja	Media
Promedio	Bajo	Media	Baja

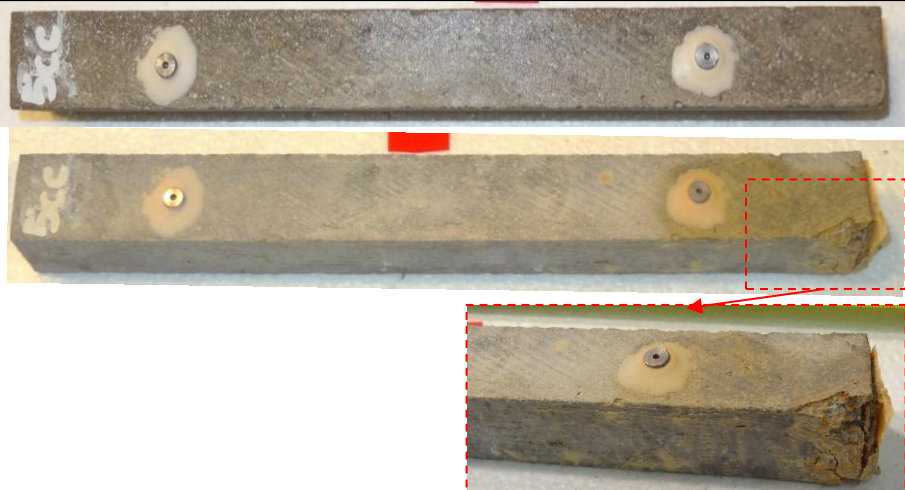
A continuación, se muestra la tabla A1.8, en donde se muestran las imágenes de la mezcla *CI_0.59_AR_0.80_28*. En esta mezcla se presentaron cambios significativos con respecto al estado inicial. Las fotografías de las probetas 5DD y 5EE corresponden a los 0 y a los 112 días de exposición a los sulfatos. El ensayo se detuvo cuando la probeta presentó el grado de fisuración alto.

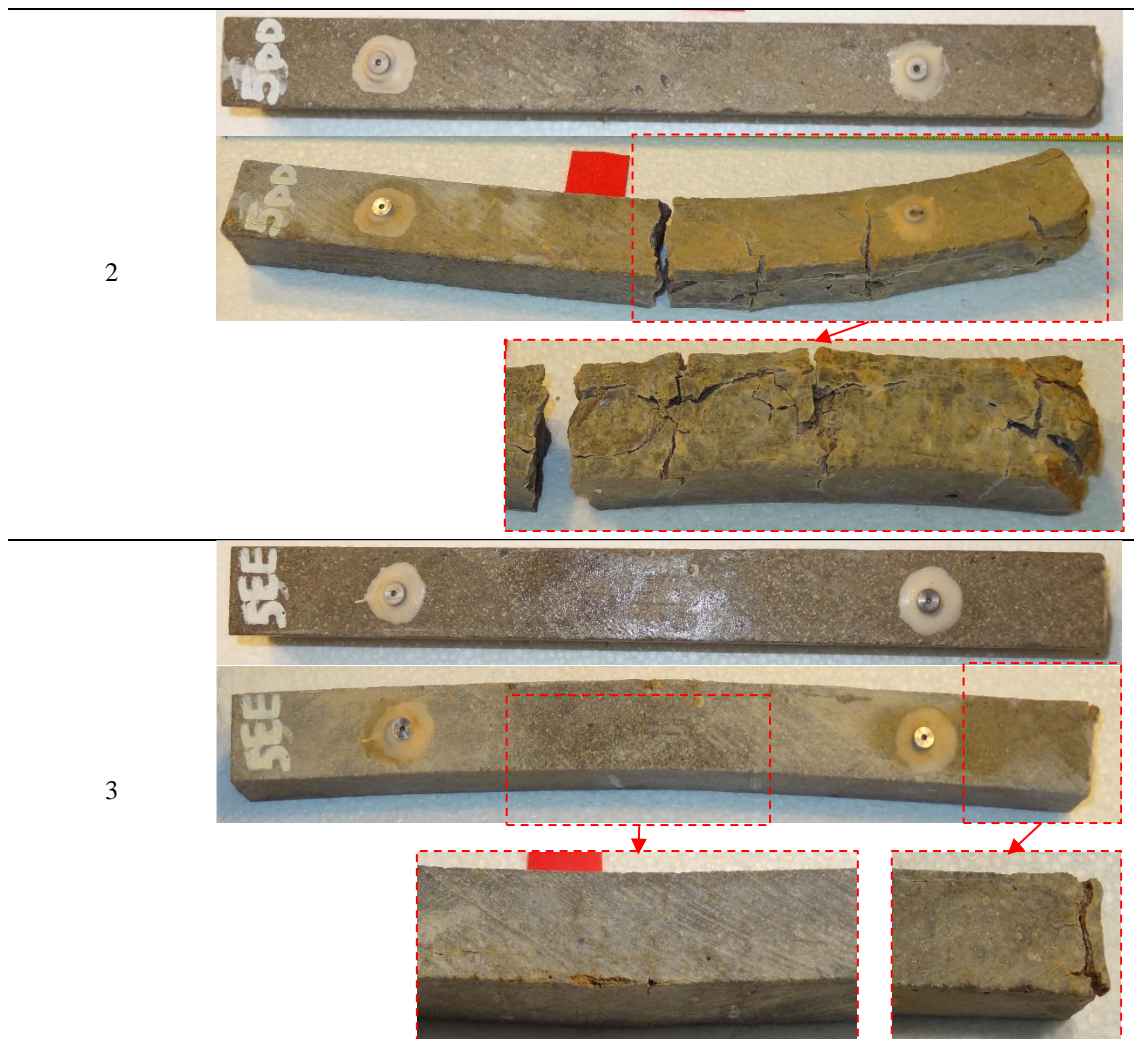
El cambio de color presentó el grado medio como tendencia. Parte de los cambios se presentaron en las zonas cercanas a los vértices de la base (cara 25 x 25 mm) de la probeta. Un cambio alto en el color de la probeta se dio en la probeta 5DD, donde el tono cambió a ser similar al color del árido. En este ensayo se tuvo la dificultad que a la hora de tomar las imágenes la probeta presentó un secado rápido. Por lo tanto, el criterio se toma con respecto a la inspección en su momento.

La fisuración de estas probetas tuvo el grado alto como tendencia. La probeta 5CC fue la única que presentó un grado medio de fisuración al no haberse fisurado por completo, sin embargo, si presentó una fisuración importante en la base derecha de ella. La probeta 5DD presentó ruptura en la parte central de la probeta, en donde producto probablemente de la dirección del flujo del agua una de las caras laterales tuvo un ataque mayor que las demás, por ello su curvatura. El mismo comportamiento tuvo la probeta 5EE, que presentó una curvatura que impidió seguir realizando el ensayo de estabilidad dimensional (capítulo 5), por lo tanto, se considera una fisuración alta.

La disgregación de las probetas tuvo un grado de alto como tendencia. Todas presentaron fisuración en la zona de las aristas de las caras laterales con la base prismática de la probeta. La probeta 5EE se considera con una disgregación media al no perder una sección mayor a un 1 cm.

Tabla A1.8 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla *CI_0.59_AR_0.80_28*




Probeta #	Imagen 0 días-final de medición
1	



Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
5CC	Medio	Media	Alta
5DD	Alto	Alta	Alta
5EE	Medio	Alta	Media
Promedio	Medio	Alta	Alta

La tabla A1.9 muestra las probetas de la mezcla *CII_0.44_REF_28* expuestas a 0 y a 400 días de exposición a sulfatos. Como se puede observar en las imágenes la tendencia promedio que mostraron fue que no hubo variación alguna. La única probeta que mostró un resultado diferente fue la probeta 8BB, con una tonalidad diferente en el color. Esta probeta presento estos cambios en la zona cercana a las aristas laterales y a la zona cercana a las bases (caras de 25 x 25 mm).

Tabla A1.9 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CII_0.44_REF_28

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
			
3			
	Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración
8AA	Ninguno	Ninguna	Ninguna
8BB	Bajo	Ninguna	Ninguna
8FF	Bajo	Ninguna	Ninguna
Promedio	Bajo	Ninguna	Ninguna







A continuación, en la tabla A1.10 se muestran las imágenes de la mezcla CII_0.44_AR_0.80_7. En esta mezcla se presentó la ruptura completa de la probeta durante la inspección a los 42 y 56 días. Por lo tanto, las imágenes corresponden a las probetas a los 0 y 56 días de exposición a los sulfatos.

El cambio de color en las probetas 6A y 6D se presentó en un grado alto y medio en la probeta 6F. En este ensayo se tuvo la dificultad que a la hora de tomar las imágenes la probeta presentó un secado rápido. Por lo tanto, el criterio se toma con respecto a la inspección en su momento.

La fisuración de las probetas tuvo un grado alto como tendencia. Se presentó una fisuración en modo de capas en toda la totalidad de la probeta. El ensayo se detuvo cuando las probetas en evaluación presentaron una fisuración seccional completa.

La disgregación se consideró con el grado de alta. Entre la fisuración de las probetas, también se evidenció pérdida de material. Este comportamiento lo compartieron todas las probetas de esta mezcla.

Tabla A1.10 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CII_0.44_AR_0.80_7

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
			
2			
			
3			
			
Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
6A	Alto	Alta	Alta
6D	Alto	Alta	Alta
6F	Medio	Alta	Alta
Promedio	Alto	Alta	Alta

En la tabla A1.11 se muestran las imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CII_0.44_AR_0.80_28. En este ensayo, debido a la fisuración presente en las probetas, las imágenes corresponden a 0 días de exposición y a la inspección realizada a los 42 días de exposición.

Las probetas presentaron un grado alto en el cambio de color. La única excepción es en la probeta 6CC, la cual muestra cambio de color cerca de los vértices.


La fisuración se considera alta como tendencia. La probeta 6AA no presentó una fisuración completa, pero sí la presentó en las zonas de los vértices, por lo tanto, se considera como grado medio. Las probetas 6BB y 6CC presentan fracturas completas en su sección. La probeta 6BB presentó inicialmente una fractura seccional y luego, al haber permitido el ingreso libre de sulfatos, presentó una fisuración longitudinal. La probeta 6CC mostró inicialmente, un desprendimiento en una arista lateral. Progresivamente continuó con una fisuración seccional hasta el resultado final.

La disgregación se presentó en todas las probetas en grado alto. Todas ellas presentaron desprendimiento de material en los vértices y en la base. Además, cuando se presentó una fisuración en la zona central, la disgregación se presentó también allí.

Tabla A1.11 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla CI_0.59 AR_0.80_28

Probeta #	Imagen 0 – 400 días
1	
2	

3



Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
6AA	Alto	Media	Alta
6BB	Alto	Alta	Alta
6CC	Medio	Alta	Alta
Promedio	Alto	Alta	Alta

A1.3 RESULTADOS PROBETAS CAPITULO 6







Las mezclas que se analizan en el capítulo 6, se muestran en la tabla A1.12. Al optimizar los resultados, se utilizaron mezclas del capítulo 5 a manera de referencia en el capítulo 6. Con el objetivo de mantener una homogeneidad con nuevas mezclas del capítulo 6, se variaron algunos nombres de las mezclas. Por lo tanto, las mezclas del capítulo 5 denominadas CI_0.59_REF_28, CI_0.59_AF_0.61_28 y CI_0.59_AR_1.30_28 pasan a llamarse en el capítulo 6 MSP, MAF_REF y MAR_REF, respectivamente.

Tabla A1.12 Mezclas analizadas en el capítulo 6

Nomenclatura Mortero	Matriz	Acelerante	Tabla con imágenes
MSP	Convencional	-	A1.2
MAF_REF	Proyectada	AF_0.61	A1.4
MAFY_TEO			A1.13
MAFY_YEX			A1.14
MAR_REF		AR_1.30	A1.7
MARY_TEO			A1.15


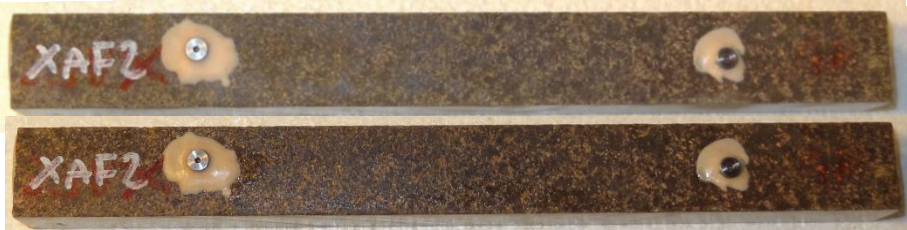

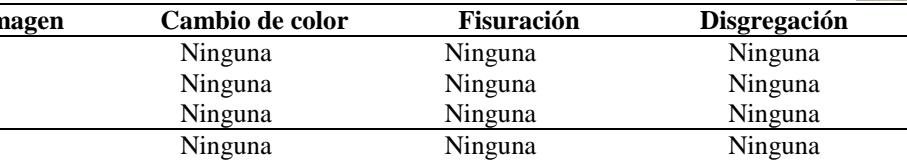
En la tabla A1.13 se muestran las imágenes de las probetas de la mezcla MAFY_TEO. Las imágenes muestran una tendencia de variación de color de grado bajo en los 400 días de exposición. Ninguna de las otras características a evaluar presenta variación.

Tabla A1.13 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla MAFY_TEO

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
			
2			
			
3			
			
Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
FY1	Bajo	Ninguna	Ninguna
FY5	Bajo	Ninguna	Ninguna
FY6	Bajo	Ninguna	Ninguna
Promedio	Bajo	Ninguna	Ninguna


En la tabla A1.14 se muestran las imágenes de las probetas de la mezcla MAFY_YEX. Las imágenes muestran una tendencia de no presentar ninguna variación a lo largo de los 400 días. Este comportamiento coincide con el observado en la mezcla MSP.

Tabla A1.14 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla MAFY_YEX

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			
			
3			
			
Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
XAF1	Ninguna	Ninguna	Ninguna
XAF2	Ninguna	Ninguna	Ninguna
XAF4	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Promedio	Ninguna	Ninguna	Ninguna

En la tabla A1.15 se muestran las imágenes de las probetas de la mezcla MARY_TEO. Las imágenes muestran una tendencia de presentar un cambio de color grado bajo, similar al encontrado en las probetas de la mezcla MAFY_TEO. Las demás características a evaluar no mostraron cambios aparentes.

Tabla A1.15 Imágenes de las probetas correspondientes a la mezcla MARY_TEO

Probeta #	Imagen 0 – 400 días		
1			



Nombre en la imagen	Cambio de color	Fisuración	Disgregación
LY1	Ninguna	Ninguna	Ninguna
LY2	Bajo	Ninguna	Ninguna
LY5	Bajo	Ninguna	Ninguna
Promedio	Bajo	Ninguna	Ninguna